



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

생활과학박사학위논문

전도성 고분자의 현장중합을 통한  
초소수성 발열 면직물 개발

2018년 2월

서울대학교 대학원

의류학과

이 수 현

# 전도성 고분자의 현장중합을 통한 초소수성 발열 면직물 개발

지도교수 박 정 희

이 논문을 생활과학 박사학위논문으로 제출함  
2017년 12월

서울대학교 대학원  
의류학과  
이 수 현

이수현의 박사 학위논문을 인준함  
2017년 12월

위 원 장 유 응 열 (인)

부위원장 김 성 민 (인)

위 원 박 명 자 (인)

위 원 김 주 연 (인)

위 원 차貞姬 (인)

## 국문초록

본 연구에서는 면직물에 전도성 고분자인 폴리피롤을 현장중합하고 소수화 코팅하여 초소수성과 전기발열성능을 지닌 스마트 소재를 개발하고자 하였다. 특히 폴리피롤의 중합 과정에서 과황산암모늄(ammonium peroxodisulfate, APS)과 염화제2철( $\text{FeCl}_3$ )의 혼합산화제를 도입함으로써 폴리피롤 입자의 크기를 조절하여 면직물 표면에 다양한 나노 거칠기를 부여하고, 섬유의 물성저하를 예방하고자 하였다.

이에 산화제의 혼합비율에 따라 폴리피롤 증착 직물의 외관과 전도성, 초소수성 및 물리적 성질 변화를 확인하고, 의류 소재로 적합한 최적의 산화제 조건을 선정하였다.

혼합산화제의 사용으로 면직물 표면에 형성된 폴리피롤 입자는 직경이 약 80nm로 단독 산화제 사용 시보다 크기가 감소하였다. 전기적 성질의 경우, 혼합산화제는 단독 산화제인 APS보다 높고,  $\text{FeCl}_3$ 보다 낮은 전도성을 나타내었다. 또한 혼합산화제 내  $\text{FeCl}_3$  비율이 증가할수록 바이폴라론 구조가 형성되고 도핑수준이 향상되어, 표면저항이 감소하고 발열성능이 우수해져 최대 20℃의 표면온도 상승을 나타내었다. 표면 젖음성의 경우, 단독 산화제와 모든 산화제 혼합 조건에서 폴리피롤에 의한 나노 거칠기로 접촉각 150°이상, shedding angle 10° 미만의 초소수성을 달성하였다. 그러나 혼합산화제는 작은 나노 거칠기로 인하여 단독 산화제보다 shedding angle이 다소 높게 나타났다. 폴리피롤 증착은 면직물의 인장강도를 감소시키고 강경도를 증가시켰는데, 혼합산화제 조건에서는 단독산화제보다 섬유의 물성변화가 작게 나타났다.

소수화 코팅에 의하여 형성된 초소수성 표면은 물방울의 roll-off에 의한 자가 세정 기능뿐만 아니라 산소 및 수분으로부터 폴리피롤 전도층

을 효과적으로 보호함으로써 산화, 마찰, 수분 및 세탁으로부터 전도성 감소를 지연시키는 효과를 나타내었다.

주요어 : 폴리피롤, 현장중합, 혼합산화제, 초소수성, 전도성 직물

학 번 : 2014-30128

# 목 차

I. 서론 .....	1
1. 연구의 필요성 및 목적 .....	1
2. 이론적 배경 .....	5
2.1. 전도성고분자 .....	5
2.2. 폴리피롤 .....	8
2.2.1. 폴리피롤의 특성 및 중합 메커니즘 .....	8
2.2.2. 폴리피롤의 전도성 구현 원리 .....	10
2.2.3. 폴리피롤의 전하전달 모델 .....	12
2.3. 폴리피롤 섬유복합체 .....	16
2.3.1. 폴리피롤 섬유복합체의 제조 방법 .....	16
2.3.2. 산화제에 따른 폴리피롤 섬유복합체의 특성 .....	18
2.3.3. 전기 저항열에 의한 발열특성 .....	22
2.4. 초소수성 .....	26
2.4.1. 초소수성 표면과 자가세정작용 .....	26
2.4.2. 표면 젖음성 이론 .....	29
2.4.3. 초소수성 직물 구현방법 .....	32
2.4.4. 초소수성 전도성 직물 .....	36

II. 실험 .....	38
1. 시료 및 시약 .....	38
2. 전도성 고분자 증착 및 표면소수화 .....	40
2.1. 폴리피롤 증착 .....	40
2.2. 표면소수화 가공 .....	41
3. 시료 특성 분석 및 평가 .....	44
3.1. 표면형태 및 화학적 특성 .....	44
3.1.1. 표면특성 .....	44
3.1.2. 직물에 증착된 폴리피롤 입도 특성 .....	44
3.1.3. Add-on .....	45
3.1.4. 폴리피롤 분말의 화학적 구조 .....	45
3.1.5. 폴리피롤 증착 직물의 화학적 성분 .....	46
3.2. 전도성 및 발열성능 평가 .....	47
3.2.1. 표면저항 .....	47
3.2.2. 전기발열 특성 .....	48
3.2.3. 발열 지속 시간 .....	49
3.3. 초소수성 평가 .....	50
3.3.1. 정적 접촉각 .....	50
3.3.2. Shedding angle .....	51
3.3.3. Self-cleaning 특성 .....	52
3.4. 물리적 성질 평가 .....	53
3.4.1. 인장강도 .....	53

3.4.2. 강연성 .....	53
3.5. 내구성 평가 .....	55
3.5.1. 산화내구성 .....	55
3.5.2. 마찰내구성 .....	56
3.5.3. 수분노출에 따른 표면저항 .....	56
3.5.4. 세탁내구성 .....	58
<b>III. 결과 및 고찰 .....</b>	<b>60</b>
<b>1. 폴리피롤 증착 직물의 산화제 혼합 비율에 따른 변화 ...</b>	<b>60</b>
1.1. 표면형태 및 화학적 성분 .....	60
1.1.1. 폴리피롤 증착 직물의 외관 분석 .....	60
1.1.2. 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅에 따른 add-on ...	69
1.1.3. 산화제 혼합비율에 따른 폴리피롤 분말의 화학적 구조 분석 .....	71
1.1.4. 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅 직물의 화학적 성분 변화	75
1.2. 전도성 및 발열성능 .....	81
1.2.1. 산화제 혼합비율 및 소수화 코팅에 따른 표면저항 .....	81
1.2.2. 인가전압에 따른 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 전기발열 특성 .....	88
1.2.3. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 발열지속시간 ....	97
1.2.4. 산화제의 혼합비율에 따른 표면저항 및 발열성능 비교 ·	100
1.3. 표면젖음성 .....	103
1.3.1. 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅에 따른 정적 접촉각 .....	103



1.3.2. 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅에 따른 shedding angle	108
1.3.3. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 self-cleaning 특성	112
1.3.4. 산화제의 혼합비율에 따른 표면젖음성 비교	119
1.4. 물리적 성질	122
1.4.1. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 인장강도	122
1.4.2. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 강연성	126
1.4.3. 산화제의 혼합비율에 따른 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 물리적 성질 변화 비교	129
2. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 최적조건 선정	131
3. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 내구성	134
3.1. 소수화 코팅에 따른 산화내구성	134
3.2. 소수화 코팅에 따른 마찰내구성	138
3.3. 반복적인 수분 노출에 따른 전도성 변화	141
3.4. 소수화 코팅에 따른 세탁내구성	144
IV. 결론	149
V. 참고문헌	152
Abstract	171

## List of tables

Table 1. Typical conducting polymer structures(in undoped form) .....	7
Table 2. Summary of the fabrication for polypyrrole deposited fabrics .....	16
Table 3. Characteristics of the cotton fabrics .....	38
Table 4. Moler ratio of oxidants mixture .....	40
Table 5. Sample codes and description of the process .....	43
Table 6. Characteristics of battery .....	49
Table 7. Ingredients of IEC reference detergent A*[72] .....	59
Table 8. Add-on (%) of the samples after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating .....	70
Table 9. Elemental analysis of samples polypyrrole deposited with various ratios of oxidants and hydrophobic coated by XPS technique .....	80
Table 10. Water contact angles of samples after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating .....	104
Table 11. Shedding angle of samples after hydrophobic coating .....	109
Table 12. Thickness of the samples polypyrrole deposited with various ratios of oxidants and hydrophobic coated .....	128

## List of figures

Figure 1. A simplified schematic of conjugated backbone : a chain containing alternating single and double bonds[37]. .....	5
Figure 2. Oxidative polymerization of polypyrrole (after John and Wallace[41]). .....	9
Figure 3. The chemical structure of polypyrrole : (a) benzenoid structure of neutral polypyrrole, (b) quinoid structure of doped polypyrrole, (c) polaron, (d) biopolaron. ....	11
Figure 4. Energy bands of a metallic conductor, a semi-conductor and an insulator[34]. .....	12
Figure 5. Energy bands of neutral, lightly doped, doped and fully doped polypyrrole[34, 42]. .....	14
Figure 6. Conductivity network of oxidised polypyrrole showing (i) intrachain charge transport, (ii) interchain charge transport and (iii) interparticle charge transport (after Cheung et al. [42]). .....	15
Figure 7. Standard electrode potentials of oxidants in aqueous media at 25°C[22]. .....	18
Figure 8. Scanning electron microscopy images of polypyrrole powders : (a) APS, (b) FeCl <sub>3</sub> [21]. .....	19
Figure 9. Infrared thermal images of the polyester side of the single-sided conductive fabric at increasing applied currents[27] .....	24

Figure 10. Polypyrrole-coated fabric sample with connections made of press-studs, SEM images of surface and thermal images at 300s after the application of a constant voltage of 24V[28].	25
Figure 11. Superhydrophobic surface from nature. : (a) The south american fishing spider, (b) <i>Salvinia molesta</i> , (c) Springtail skin, (d) Gecko foot, (e) Shark skins and (f) Morpho butterflies[8, 52].	26
Figure 12. SEM images of the lotus( <i>Nelumbo nucifera</i> ) leaf surface [51].	27
Figure 13. Schematic illustration of the self-cleaning mechanism. (a) A normal smooth surface, and (b) a superhydrophobic surface[53].	28
Figure 14. Illustration of different wetting states of a liquid on a solid surface. (a) Flat surface, (b) Wenzel model, (c) Cassie- Baxter model[58].	29
Figure 15. Schematic and wetting of the four different surfaces [51].	31
Figure 16. Fabrication process of superhydrophobic fabrics[58].	32
Figure 17. Surface free energy and water contact angle of various material on flat surface.	33
Figure 18. Various shapes of conductive polymer[8].	37
Figure 19. Chemical structure of main materials.	39
Figure 20. Scheme of the experimental process.	42

Figure 21. Method for surface resistivity measurements of textiles according to AATCC 76-1995[60].	47
Figure 22. Image of the thermal imaging camera.	48
Figure 23. Image of the water contact angle analyser.	50
Figure 24. Experimental setting of shedding angle measurements. .....	51
Figure 25. Fixed-angle flexometer for determination of stiffness. ...	54
Figure 26. Spray tester for water repellency.	57
Figure 27. The Image of a drum washing machine and attached samples on towel. ....	59
Figure 28. The images of polypyrrole deposited cotton samples. ....	60
Figure 29. FE-SEM images of the polypyrrole deposited and hydrophobic coated cotton fabrics. ....	62
Figure 30. Images of pyrrole polymerization process according to the time after oxidants are inserted. ....	63
Figure 31. The diagram of nucleation process : (a) instantaneous and (b) progressive[73]. ....	65
Figure 32. The mechanism of polypyrrole deposition on cotton fabrics : (a) single oxidant, (b) binary oxidants. ....	68
Figure 33. Add-on (%) of the samples treated with various ratios of APS:FeCl <sub>3</sub> . ....	70
Figure 34. FT-IR spectrum of polypyrrole with various ratios of oxidants. ....	72
Figure 35. Chemical and conformational defects in polypyrrole[33]. .....	74

Figure 36. XPS spectra of samples polypyrrole deposited with various ratios of oxidants and hydrophobic coated (survey scan). .....	76
Figure 37. XPS N1s region of samples polypyrrole deposited with various ratios of oxidants and hydrophobic coated. ....	77
Figure 38. Surface resistivity of samples polypyrrole deposited with various ratios of oxidants and hydrophobic coated. ....	82
Figure 39. Photos of LED lamps by polypyrrole deposited and hydrophobic coated cotton fabrics. ....	83
Figure 40. Normalized surface resistivity of samples polypyrrole deposited with various ratios of APS:FeCl <sub>3</sub> . ....	87
Figure 41. Surface temperature increment of polypyrrole deposited cotton fabrics for 3V voltage. ....	91
Figure 42. Infrared thermal images of the polypyrrole deposited cotton fabrics for 3V voltage. ....	92
Figure 43. Surface temperature increment of polypyrrole deposited cotton fabrics for 6V voltage. ....	93
Figure 44. Infrared thermal images of the polypyrrole deposited cotton fabrics for 6V voltage. ....	94
Figure 45. Surface temperature increment of polypyrrole deposited cotton fabrics for 9V voltage. ....	95
Figure 46. Infrared thermal images of the polypyrrole deposited cotton fabrics for 9V voltage. ....	96
Figure 47. Infrared thermal images(1h) and surface temperature change during 24 hours of the polypyrrole deposited cotton fabrics for 9V voltage. ....	99

Figure 48. Conductivity and electrical heating properties of samples polypyrrole deposited with various ratios of APS:FeCl <sub>3</sub> . .....	102
Figure 49. Electrical heating effect and superhydrophobicity of the polypyrrole deposited cotton fabric(F100_H). .....	107
Figure 50. Polypyrrole diameter and shedding angle change with various ratios of oxidants. ....	109
Figure 51. Schematic illustration of the three-phase contact line from the top view[95]. ....	110
Figure 52. Images of self-cleaning effect by water at tiling angle 10°. ....	113
Figure 53. Images of self-cleaning effect by water at tiling angle 7°. ....	114
Figure 54. Images of self-cleaning effect by water at tiling angle 5°. ....	115
Figure 55. Schematic view of water droplet on a tilted surface. ...	116
Figure 56. Wettability of samples polypyrrole deposited with various ratios of APS:FeCl <sub>3</sub> . ....	121
Figure 57. Tensile strength of the cotton fabrics after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating. ...	123
Figure 58. The oxidation of pyrrole with ammonium peroxodisulfate (a) and ferric chloride(b)[45, 74]. ....	124
Figure 59. Conventional flexural stiffness of the cotton fabric after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating. ....	128

Figure 60. Physical properties of polypyrrole deposited samples with various ratios of APS:FeCl <sub>3</sub> . .....	130
Figure 61. The surface resistivity, contact angle and tensile strength retention of the polypyrrole deposited and hydrophobic coated cotton fabrics with various ratios of APS:FeCl <sub>3</sub> . .....	133
Figure 62. Effect of atmospheric aging on the surface resistivity of cotton fabrics after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating. ....	137
Figure 63. The rubbing fastness of cotton fabrics after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating. ....	140
Figure 64. Contact angles and shedding angles of cotton fabrics treated with polypyrrole deposition and hydrophobic coating after testing with roll tape cleaner. ....	140
Figure 65. Water attack at an α-carbon on a pyrrole ring leading to chain opening[34]. ....	141
Figure 66. Effect of moisture on the surface resistivity of cotton fabrics after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating. ....	143
Figure 67. The washing fastness of conductive property for non-detergent washing cycle after polypyrrole deposition and hydrophobic coating with various ratios of oxidants. .....	147



Figure 68. The washing fastness of the superhydrophobic properties for non-detergent washing cycle. (a) water contact angle, (b) shedding angle. ....	147
Figure 69. The washing fastness of conductive property for detergent washing cycle after polypyrrole deposition and hydrophobic coating with various ratios of oxidants. .....	148
Figure 70. The washing fastness of the superhydrophobic properties for detergent washing cycle. (a) water contact angle, (b) shedding angle. ....	148



# I. 서 론

## 1. 연구의 필요성 및 목적

4차 산업혁명, 웨어러블 디바이스, 인공지능 등 새로운 기술의 개발과 산업 간 융·복합이 가속화됨에 따라 다양한 첨단 기술이 집적된 스마트 의류와 이를 구성하는 전도성 소재에 대한 산업적, 학문적 관심 또한 고조되고 있다.

스마트 의류소재의 중추적인 역할을 수행하는 전도성 소재는 “전기가 흐르는 섬유소재”로 전통적인 섬유제품에 전기, 전자, 정보통신 등의 첨단기술을 적용하여 새로운 부가가치를 제공하도록 개발된 신 개념 섬유이다[1]. 이러한 전도성 소재의 제조 방법은 금속사, 전도성 고분자, 고분자 전해질 용액과 같이 전류가 흐르는 물질을 활용하여 제직, 제편, 날염, 코팅, 자수 등의 방식으로 원사나 직물을 처리함으로써 구현한다[2, 3].

금속사를 활용하는 방법은 편리하고 용이하게 전기전도성이 높은 소재를 만들 수 있지만, 강성이 증가하고 유연성이 떨어지는 등 직물의 물성을 변화시킬 수 있어 의류소재로의 활용이 제한된다[4]. 반면 전도성 잉크나 전도성 고분자를 활용한 방식은 전도성을 발현하는 코팅층이 균일해야 하고, 섬유와의 결합 내구성을 확보해야만 한다[5].

또한 전도성을 발휘하는 금속 및 전도성 고분자는 공기 및 수분 노출시 표면이 산화 혹은 부식되어 기능저하가 우려되며, 사용 중 오염에 따른 세탁 및 관리의 문제는 전도성 소재를 상용화하기 위하여 극복해야 할 과제로 남아있다[6].

따라서 이러한 단점을 보완하고 의류일체형 전도성 소재를 개발하기 위해서는 일반섬유와 같은 특성은 유지하면서도 공기 및 물에 의한 전도성 기능 저하를 예방하고[7], 세탁이나 관리의 편의성을 확보하는 것이 중요하다.

초소수성은 물에 대하여  $150^\circ$  이상의 정적접촉각과  $10^\circ$  미만의 shedding angle을 갖는 표면으로 정의[8]되며, 물이나 오구에 대한 자가세정 효과(self-cleaning)을 가지므로 전도성 소재의 기능저하 및 세탁성 문제 해결이 가능할 것으로 예상된다. 이러한 초소수성 표면은 이중의 표면 거칠기와 표면 에너지 조절을 통하여 구현할 수 있다[9-11].

전기전도성과 초소수성을 동시에 구현하는 선행연구들은 금속성 나노입자, 나노 와이어, 전도성 잉크 및 전도성 고분자 등의 전도성을 띄는 물질에 fluorinated alkyl silane(FAS), fluorinated decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane(FD-POSS)와 같이 표면에너지가 낮은 물질을 조합함으로써 다기능성 소재 개발 혹은 전도성 물질의 부식 및 기능저하를 방지하기 위한 목적으로 진행되어 왔다[12-13]. 그러나 이러한 방식은 섬유 기질 위에 물리적인 방법으로 전도성 혹은 표면 거칠기를 구현하는 것이기 때문에 유연성 및 내구성이 떨어진다. 또한 초소수성 표면에 대한 연구는 접촉각 측정에만 한정되어 있어 self-cleaning 구현을 위한 보다 다양한 접근 방법이 필요하다.

전도성 고분자 중 하나인 폴리피롤은 중합이 용이하고 전도도가 높으며, 다른 전도성 고분자에 비하여 대기 안정성과 열적 안정성이 우수한 장점을 지닌다[14-17]. 또한 폴리에스터, 면, 나일론 등 다양한 섬유 기질과의 부착력이 좋아 스마트 직물 개발에도 적극적으로 활용되고 있다[4, 18-19]. 특히 전도성 고분자를 섬유 속에 확산시키는 현장중합법(in-situ polymerization)을 활용하면 피롤 단량체가 고분자로 중합되면서 나노구

조의 입자를 형성하여 마이크로 거칠기를 갖는 직물 표면에 부착되므로 간단한 공정을 통해 전도성 및 초소수성을 위한 이중구조의 거칠기를 형성시킬 수 있다[20, 21].

전도성 고분자의 형태와 전도성은 피롤의 농도나 중합온도, 시간, 피롤과 산화제의 비율 등에 따라 영향을 받게 되는데[19], 특히 산화제의 종류는 전도성 고분자의 특성에 가장 크게 영향을 미치는 요소이다[15, 22-23]. 폴리피롤의 중합에 일반적으로 사용되는 산화제는 ammonium persulfate(APS)와 ferric chloride( $\text{FeCl}_3$ )이다.  $\text{FeCl}_3$ 는 APS에 비하여 월등하게 높은 전도성의 폴리피롤을 형성할 수 있어 선호되지만, 폴리피롤 섬유복합체 개발에 사용할 경우  $\text{FeCl}_3$ 의 가수분해로 인해 형성된  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 가 섬유 내 수소결합을 감소시킴으로써 직물의 물성을 저하시킬 수 있다. 이에 따라 일부 연구자들은 섬유의 물성유지를 위하여 폴리피롤 중합 시 APS를 산화제로 사용할 것을 제안하기도 하였다[17, 20].

따라서 전기전도성을 가지는 폴리피롤 섬유복합체의 개발에 있어서 우수한 전도성과 섬유의 물성저하 예방을 위하여 산화제의 선택은 가장 중요한 요소라 할 수 있다. 더욱이 APS와  $\text{FeCl}_3$ 는 서로 다른 산화환원 전위를 가지고 있으며[15, 22], 이는 피롤 중합 시 핵생성에 영향을 미쳐 서로 다른 크기의 폴리피롤 입자를 형성함으로써 표면 거칠기의 차이를 유발할 수 있다[20, 24-26]. 이에 본 연구에서는 APS와  $\text{FeCl}_3$ , 그리고 이를 혼합한 혼합산화제를 활용하여 중합을 통해 형성되는 폴리피롤의 입자 크기를 조절함으로써 소수성과 전도성을 동시에 구현하고 섬유의 물성저하를 예방할 수 있는 최적조건을 도출하고자 한다.

이렇게 개발된 전도성 고분자를 활용한 섬유복합체는 전기전도성 뿐만 아니라 섬유 속에 어떠한 전기배선 없이도 저항열에 의하여 발열기능을 발휘한다[6, 27-29]. 이와 같은 면상의 발열체는 저전압으로도 작동함

으로써 감전 및 누전의 위험을 감소시킬 수 있다. 또한 열의 발생량은 섬유의 기공이나 부분적인 파열에 영향을 받지 않기 때문에 우수한 열효율을 가진 면상발열체로의 활용이 가능하다.

이에 본 연구의 목적은 전도성 고분자의 현장중합 방식을 활용하여 전기발열성능과 초소수성을 갖는 전도성 직물을 개발하는 것이다. 이를 위하여 전도성 고분자인 폴리피롤을 산화제의 종류와 혼합비율을 달리하여 면직물 표면에 직접 중합시킴으로써 표면 거칠기를 조절하고, 전도성 저하 예방과 소수화를 위하여 silane coating을 진행함으로써, 폴리피롤의 중합조건에 따른 전도성과 발열기능, 초소수성 및 물성변화를 비교, 관찰하였다.

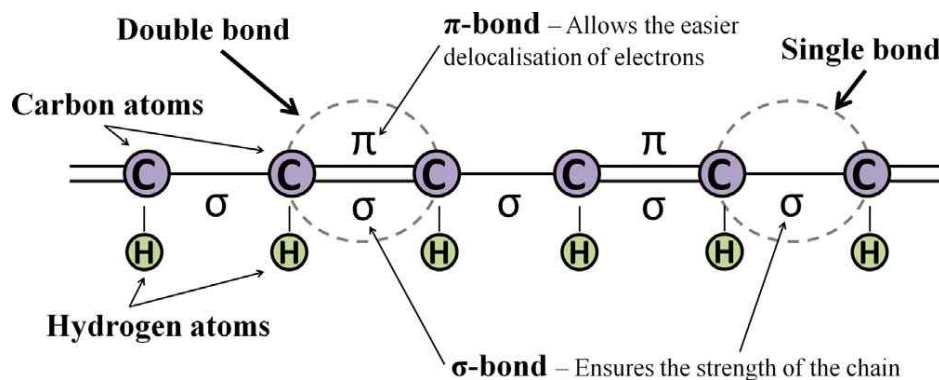
## 2. 이론적 배경

### 2.1. 전도성 고분자

전도성 고분자란, 전기 전도성을 갖는 고분자로 intrinsic conductive polymer(ICPs) 혹은 electro-active polymer(EAPs)로도 불린다[1, 30].

일반적으로 고분자는 전기를 통하지 않는 물질로 알려져 있었으나, 1976년 Alan J. Heeger와 Alan G. MacDiarmid, 그리고 Hedeki Shirakawa의 연구에서 합성한 폴리아세틸렌 필름에 할로겐 원소를 도핑(doping)한 결과 우수한 전기전도도를 갖게 됨을 확인하면서 전도성 고분자의 존재가 최초로 발견되었다. 이 후, 꾸준히 연구가 진행되어 오다가 이들이 2000년 노벨 화학상을 수상하게 되면서 전도성 고분자에 대한 연구가 다시 한 번 주목을 받았고, 현재에는 화학, 공학, 전기, 섬유 등 다양한 분야에서 복합적인 연구가 진행되고 있다[1, 31-33].

전도성 고분자는 Figure 1과 같이 탄소원자 사이에 단일결합과 이중결합이 교대로 고분자 골격을 따라 넓게 펼쳐있는  $\pi$ -공액(conjugation)



**Figure 1.** A simplified schematic of a conjugated backbone : a chain containing alternating single and double bonds[37].

구조를 가지고 있으며, 도핑에 의하여 전자밀도가 비편재화 되는 특이한 형태이다[30-37]. 전도성 고분자의 전하량은 도핑에 의하여 제어할 수 있고, 전하량이 증가함에 따라 전기 전도도 역시 증가한다[38].

대표적인 전도성 고분자는 폴리아세틸렌(Polyacetylene, PAc), 폴리티오펜(Polythiophene, PTh), 폴리아닐린(Polyaniline, PANI), 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜) (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT), 폴리피롤(Polypyrrole, PPy) 등 매우 다양하며, 각각의 화학적 구조는 Table 1 과 같다.

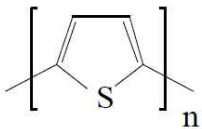
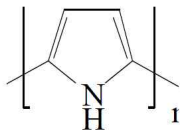

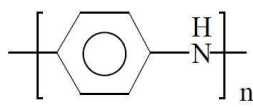
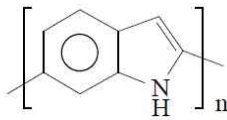
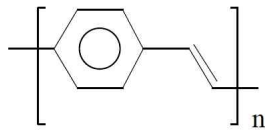
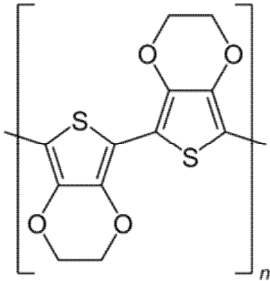
최초로 발견된 폴리아세틸렌의 경우 선형의 전자 공명 구조로 반응성이 크고 안정성이 떨어져 다양한 분야로의 활용에 제한을 가지기 때문에, 대기 중에서 비교적 안정한 방향성 고분자인 폴리아닐린, PEDOT, 폴리피롤 등이 집중적으로 연구, 활용되고 있다[36].

전도성 고분자는 금속의 전기적, 자기적, 광학적 특성과 고분자 특유의 기계적 성질 및 가공성을 동시에 가진다[33]. 전도성 고분자와 일반 고분자를 혼합하면 일반 고분자에도 전기전도성을 부여할 수 있는 특성 때문에 최근 스마트 직물, 지능형 섬유와 같이 외부의 자극으로부터 정보를 추출하여 적절한 방법과 시간 내에 자발적으로 반응하는 지능형 물질의 핵심 요소로 활용되고 있다.

섬유 내 전도성 고분자의 중합을 통한 복합물질의 제조는 다양한 범위의 전도성을 구현하고 기계적, 전기 전자적 특성을 가진 유연한 전도성 물질을 만드는데 효과적인 방식이다[19, 39]. 전도성 고분자를 활용한 지능형 섬유복합체는 웨어러블 센서, 지능형 텍스타일 등을 위한 복잡한 패턴과 구조를 가능하게 하며[30], 이러한 특성으로 전도성 고분자 섬유 복합체는 정전기 방지제, 가스 센서, 생체 역학 센서, 전기치료요법, 발열 장치 및 마이크로파 감쇄장치 등 그 활용 분야가 대단히 광범위하다[19].



**Table 1.** Typical conducting polymer structures(in undoped form)

Name	Structure
Polyacetylene (PAC)	$\left[ \text{C}=\text{C} \right]_n$
Polythiophene (PTh)	
Polypyrrole (PPy)	
Polypyridine	
Polyaniline (PAn)	
Poly(indole)	
Poly(phenylene-vinylene)(PPV)	
Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene) (PEDOT)	

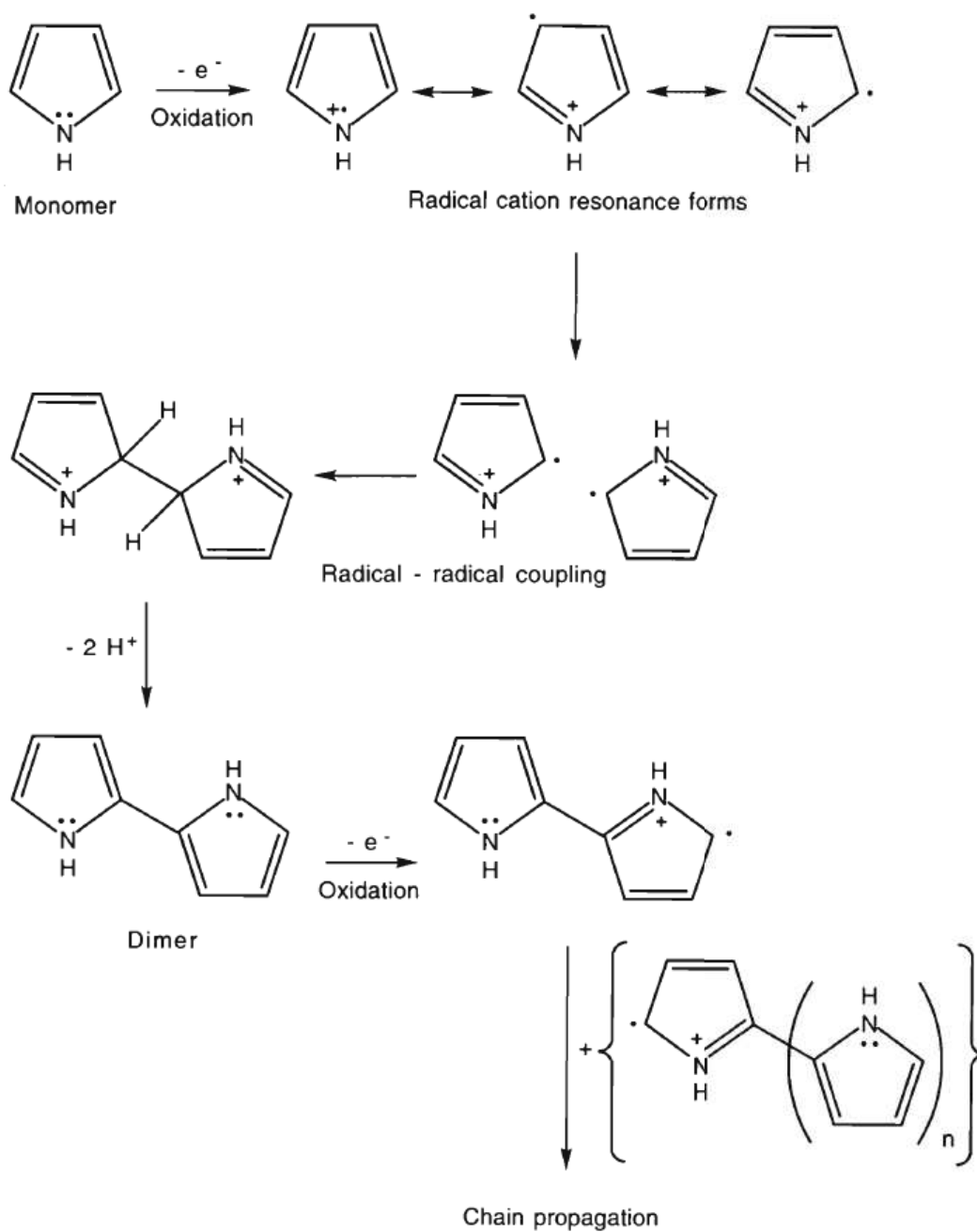
## 2.2. 폴리피롤

### 2.2.1. 폴리피롤의 특성 및 중합 메커니즘

폴리피롤은 전기전도성이 우수하고, 상온에서 합성이 쉬우며, 뛰어난 안정성과 고체 표면에 대한 강한 부착력을 가져 가장 광범위하게 활용되는 있는 전도성 고분자 중 하나이다[15, 21, 39].

폴리피롤의 생성방법은 크게 산화제에 의한 산화 화학 중합법(oxidative chemical polymerization)과 이온성 도핑재료 첨가에 의한 전기 화학 중합법(electrochemical polymerization)으로 구분된다. 중합방식에 따라 분말, 필름, 콜로이드 현탁액 등이 만들어지는데[34], 일반적으로 산화 화학 중합법으로는 분말상태의 중합물이 얻어지고, 전기 화학 중합법을 통해서만 필름(free standing film) 상태의 폴리피롤 중합물을 얻을 수 있다[40]. 본 연구에서 실시한 산화 화학 중합법은 산화제를 이용하여 피롤 단량체를 산화시킴으로써 중합을 유도하는 방법이다. 이는 수득률이 낮고 생성물이 불균일하다는 단점을 지니지만, 대량생산이 가능하여 상업화를 목적으로 오랜 기간 연구되고 있다[15, 33, 36].

John and Wallace[41]가 제안한 폴리피롤 중합의 메커니즘은 Figure 2와 같다. 우선 라디칼 양이온(radical cation)을 형성하는 피롤 단량체의 산화가 발생해야 중합이 개시된다. 라디칼 양이온은 높은 스핀 밀도로 인하여 안정한 형태인  $\alpha$ -radical을 취하게 되는데, 이러한 특성으로  $\alpha$ -position에서 라디칼-라디칼 결합이 유도된다. 라디칼 양이온 두 개가 모이면 수소이온 두 개를 잃고 이합체(dimer)를 형성하게 되며, 이들 이합체는 전기, 화학적으로 산화되어 라디칼 양이온 이합체(radical cation dimer)가 되고, 이들이 다른 라디칼 양이온 이합체들 혹은 라디칼 양이온 단량체와 계속 결합하여 중합이 진행된다.



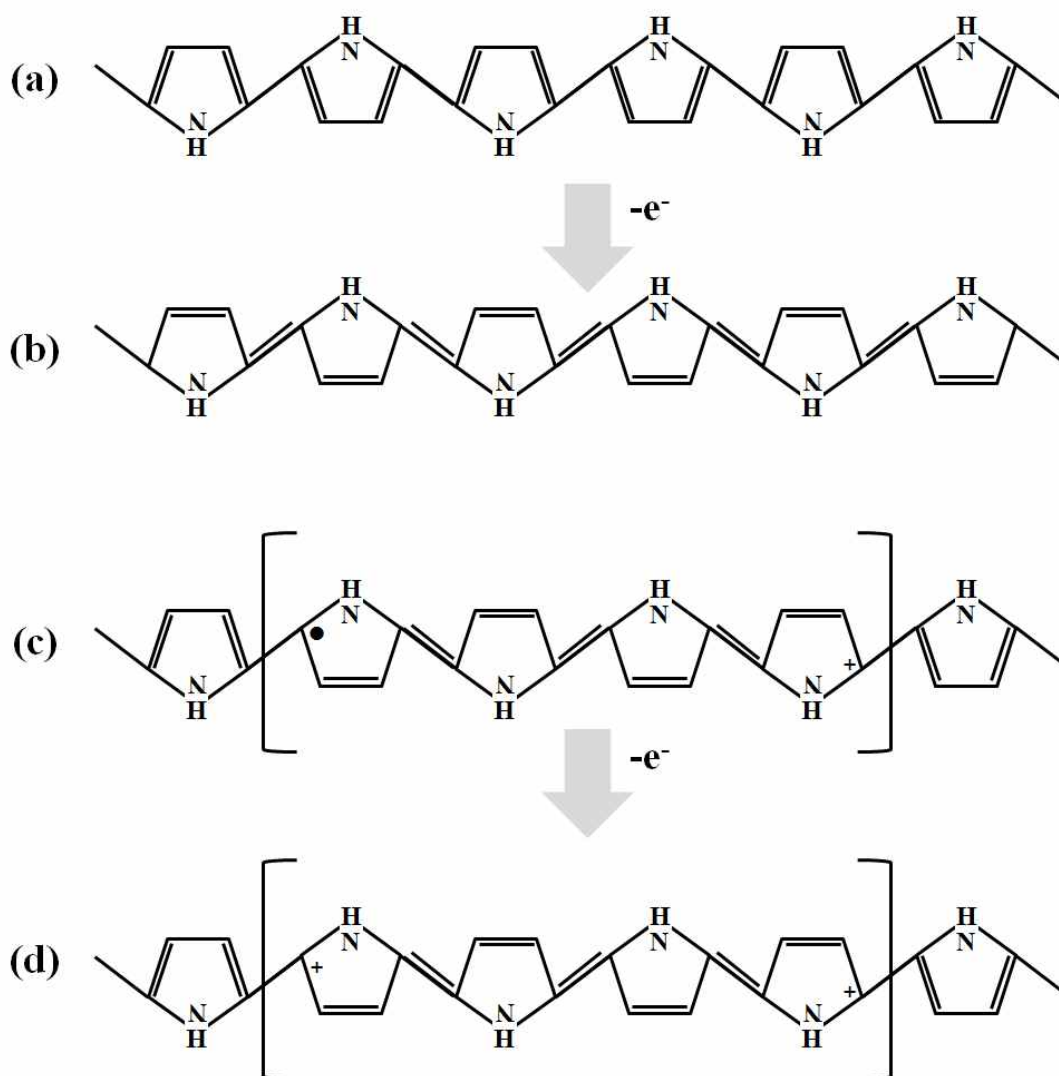
**Figure 2.** Oxidative polymerization of polypyrrole (after John and Wallace[41]).

### 2.2.2 폴리피롤의 전도성 구현 원리

전도성 고분자는 고분자 사슬 내에 존재하는 비편재화 된 전하 전달체(delocalized charge carriers)로 인하여 전도성을 구현하게 된다[36]. 전도성 고분자는 기존의 삼차원 고체인 금속과는 달리 일차원 구조를 가지고 있어 도핑에 의하여 부분적으로 하전된 입자들이 사슬과 평행한 방향으로 움직이는 1차원적인 전기전도도를 나타낸다[31].

폴리피롤은 화학적 합성 시 합성조건 및 도핑 정도에 따라 전기전도도가 절연체( $\leq 10^{-7}$  S/cm)에서 도체( $\approx 10^2$  S/cm)까지 다양한 변화를 나타낸다[30, 33].

폴리피롤의 기본적인 전하전달 메커니즘은 폴라론(polaron) 및 바이폴라론(bipolaron)의 개념을 이용하여 설명된다. Figure 3. (a)와 같이 중성 상태(neutral form)인 폴리피롤은 benzenoid 구조를 나타내며, 절연체이다. 이 폴리피롤 고분자 사슬에서 도핑에 의하여 전자가 하나를 제거하면 Figure 3. (b)와 같이 quinoid 구조가 되며, 이 때 구조 내에 존재하는 라디칼 양이온 형태를 폴라론(polaron)이라 한다. Figure 3. (c)에서처럼 형성된 폴라론은 에너지 간격을 가지는, 결합과 결합하지 않는 중간 상태를 유도한다. 이 상태에서 도핑이 더욱 진행되면 Figure 3. (d)와 같이 전자가 하나 더 제거된 한 쌍의 양이온 형태인 바이폴라론을 형성하게 된다[31]. 주어진 전기장 내에서 폴라론과 바이폴라론은 전하 전달체의 역할을 하며 폴리피롤의 사슬을 따라 이동한 결과로 전기전도가 발생하게 된다. 만약 도핑수준이 더 증가하게 된다면 다량으로 형성된 바이폴라론들이 서로 겹치면서 농도가 짙어짐에 따라 더 높은 전기전도도를 나타낸다[33].

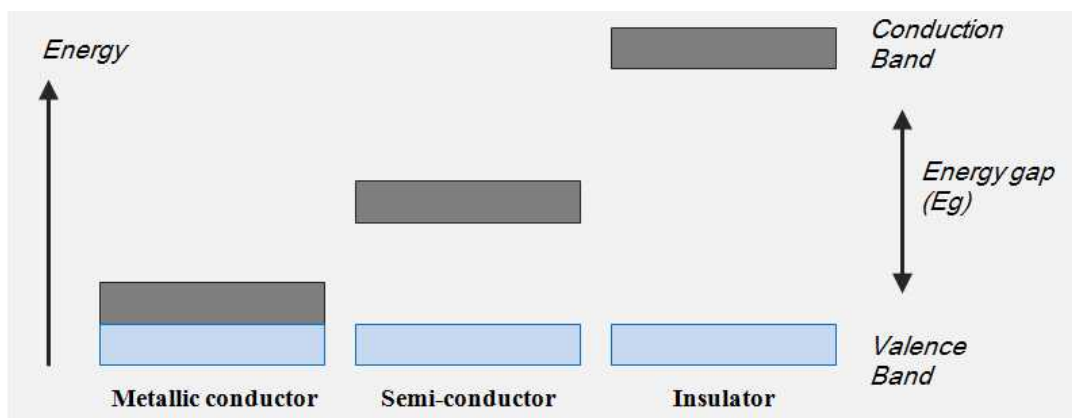


**Figure 3.** The chemical structure of polypyrrole  
 (a) benzenoid structure of neutral polypyrrole  
 (b) quinoid structure of doped polypyrrole (c) polaron (d) bipolaron.

### 2.2.3. 폴리피롤의 전하전달 모델

결정 도체와는 달리 폴리피롤과 같은 비결정질 고분자 물질의 경우, 전하 전달은 band model과 charge hopping model의 2가지로 설명할 수 있다[33-34].

Band model은 본래 금속 및 반도체의 전도성의 원리를 설명하는 방식이다. Figure 4와 같이 원자 궤도의 겹침으로 인하여 수많은 고체 물질 내에는 가전자대(valence bands)와 전도대(conduction bands)가 형성된다. 금속, 반도체, 절연체는 가전자대와 전도대 사이에 각기 다른 에너지 갭( $E_g$ )을 가지고 있다. 절연체와 같이  $E_g$ 가 크면, 전자가 가전자대에서 전도대로 이동하기 위한 충분한 에너지를 확보하기 어렵기 때문에, 전도대로의 전자 이동이 일어나지 않는다. 만약 게르마늄( $E_g=0.7\text{eV}$ )이나 실리콘( $E_g=1.1\text{eV}$ )과 같이  $E_g$ 가 충분히 작다면, 전자는 적절한 에너지 확보를 통해 전도대로 이동할 수 있다. 전도대에서 이러한 전자들은 금속속에서와 같이 자유전자로서 역할을 발휘하여 전기전도성을 구현한다. 하지만, 극소수의 전자만이 전도대로 이동할 수 있기 때문에 이 물질의



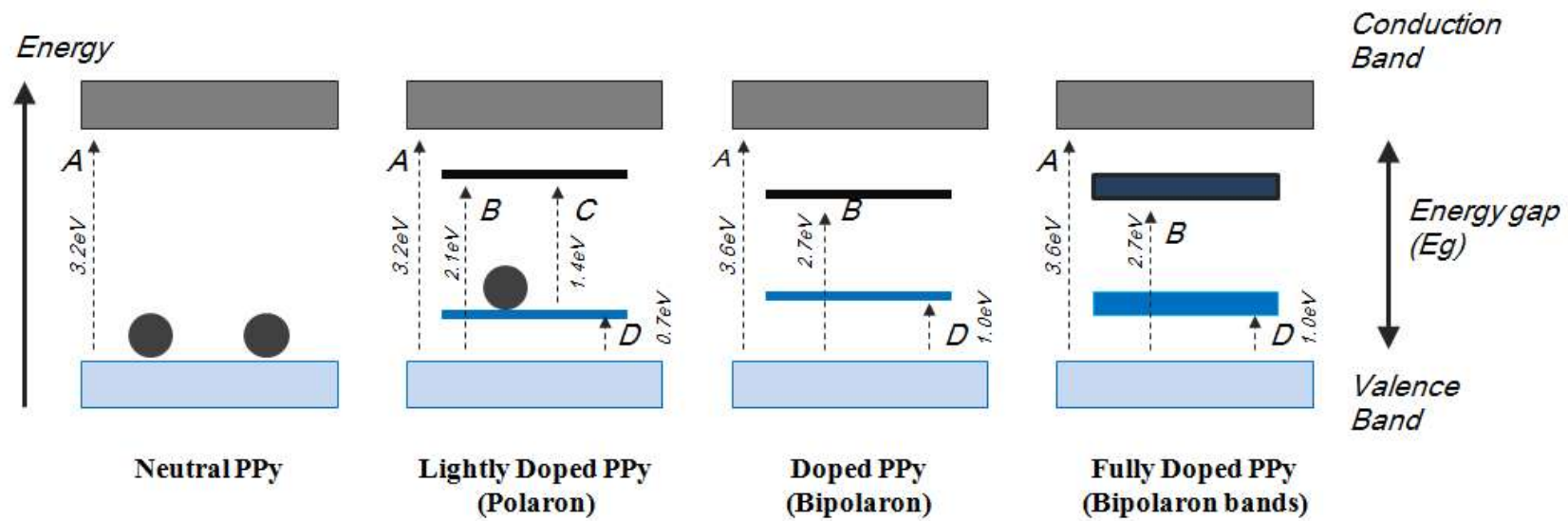
**Figure 4.** Energy bands of a metallic conductor, a semi-conductor and an insulator[34].

전도성은 금속보다 낮다. 이러한 물질은 반도체라 부르며, 금속과 절연체 사이의 전도성을 가진다.

폴리피롤은 중합을 통하여 고분자 컨쥬게이트 백본에서 탄소  $\pi$ -결합의 겹침으로 채워진 가전자대와 비어있는 전도대 형태를 형성시킬 수 있다. 중성상태의 폴리피롤의 에너지 갭( $\pi$ - $\pi^*$ )은 2.9~3.2eV 수준으로 비교적 커서 전자의 전도대 이동은 일어나지 않는다. 따라서 중성상태의 폴리피롤은 매우 우수한 절연체로, 약  $10^{-7}$ S/cm의 전도성을 보인다.

폴리피롤이 산화에 의하여 전자를 잃게 되면 정공(hole)이나 라디칼 양이온(radical mid-bandgap cation)이 형성되며, 이들은 부분적인 비편재화를 일으켜 몇 개의 단량체 단위에 퍼져있게 되어 구조적으로 변형이 일어나게 된다. 이러한 격자 뒤틀림에 의하여 라디칼과 양이온이 묶여 있는 형태인 폴라론이 형성되며, 밴드구조는 Figure 5에서처럼 2개의 에너지띠를 추가적으로 생성하게 된다. 이러한 새로운 에너지띠는 전자의 이동을 보다 용이하게 하여 “B”, “C”, 그리고 “D”로 전자의 이동을 유발함으로써 폴리피롤에 전도성을 부여한다. 만약 폴라론 상태에서 산화가 더욱 진행되어 바이폴라론(dication)이 형성된다면, 폴라론에 비하여 이중결합이 길어지고 단일결합이 짧아짐에 따라 가전자대와 전도대의 말단이 서로 가까워진다. 이처럼 가전자대와 전도대 사이에 형성된 바이폴라론 밴드는 전자의 이동을 보다 쉽게 함으로써 전도성을 증가시킨다. 폴라론 및 바이폴라론은 구조적인 변형을 수반함에 따라 전기장의 존재 하에 단일결합과 이중결합이 재배열되면서 고분자 사슬을 따라 움직이며 이를 통하여 전기전도성이 구현된다[33].

이와 같이 폴리피롤의 밴드 구조는 이론적으로 잘 설명되며, 많은 연구자들에 의하여 실험적으로도 증명되었다. 그러나 폴리피롤 내에서의 전자 이동은 밴드 모델 단독으로는 완전하게 설명되지 않는다.

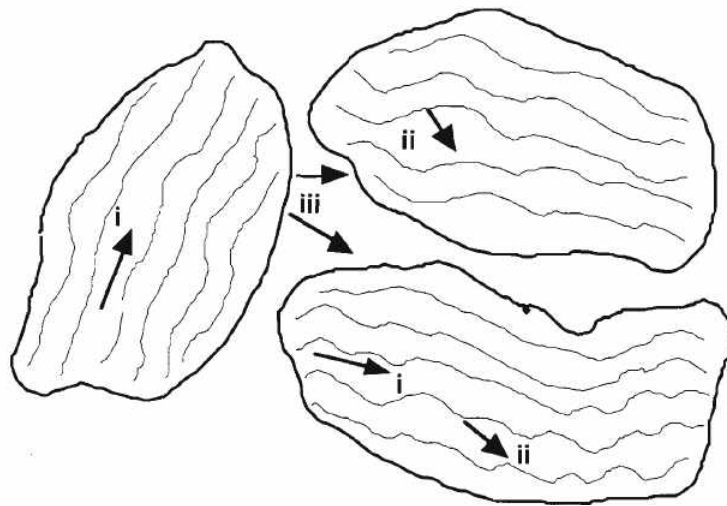


**Figure 5.** Energy bands of neutral, lightly doped, doped and fully doped polypyrrole[34, 42].



폴리피롤은 분자 단위의 미시적인 구조에서는 금속적 상태를 갖지만, 고분자 사슬 구조가 갖는 무질서한 구조에 의하여 전이영역이 국소화 되면서, 거시적으로는 부도체의 성격을 갖는다. 부도체 영역을 갖는 폴리피롤의 전도성은 국소화 전자 상태 간의 공간적인 전하이동에 열적 활성화 에너지가 관여됨으로써 강한 온도의존성을 보이며, 이러한 전하 수송 방식을 hopping 현상이라고 한다[43]. 이 모델에서는 전하전달자가 다양한 거리의 공간적인 이동(hopping)을 하면서 전기전도성이 발생하며[17, 34], 폴리피롤의 전도성 또한 고분자 사슬 내에 존재하는 플라론이나 전자의 고분자 사슬 간 호핑(hopping)에 의하여 구현된다[17, 44].

특히 Cheung 등[42]은 Figure 6과 같이 폴리피롤의 전도성 구현 메커니즘을 intra-chain transport와 inter-chain transport, 그리고 inter-particle transport의 3가지 단계로 구분하며 절연격차에 의하여 분리된 전도성 입자 사이의 charge hopping을 제안하기도 하였다.



**Figure 6.** Conductivity network of oxidised polypyrrole showing (i) intrachain charge transport, (ii) interchain charge transport and (iii) interparticle charge transport (after Cheung et al.[42]).

## 2.3. 폴리피롤 섬유복합체

### 2.3.1. 폴리피롤 섬유복합체의 제조 방법

폴리피롤 섬유복합체 제조에는 주로 산화 화학 중합법이 사용된다. Table 2와 같이 전도성 고분자의 중합방식 및 형태에 따라 용액 내 침지를 통한 현장중합(in situ polymerization)[4, 17-18, 25], 폴리피롤의 증기를 활용한 기상증착(vapor phase polymerization)[13], 스프레이 혹은 프린터 방식을 활용한 증착법(print polymerization)[45] 등 다양하다.

**Table 2.** Summary of the fabrication for polypyrrole deposited fabrics

Polymerization Technique	Substrate	Oxidant	Conductivity	Ref.
Chemical diffusive polymerization	polyester	FeCl <sub>3</sub>	$4.74 \times 10^{-5} \sim 1.95 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$	[4]
Direct vapour-phase polymerization	polyester	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$1.0 \sim 6.0 \text{k}\Omega/\square^{-1}$	[13]
in-situ chemical polymerization	cotton	APS, FeCl <sub>3</sub>	$\leq 10^{-3} \text{Sm}^{-1}$	[17]
in-situ chemical polymerization	nylon Lycra	FeCl <sub>3</sub>	$\leq 1 \text{k}\Omega/\square$	[18]
Chemical polymerization	PET-Lycra	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$150 \sim 500 \Omega/\square$	[25]
Ink-jet printing chemical polymerization	PAN, cotton, wool, PET	APS	$1.2 \sim 4.9 \text{k}\Omega/\square$	[45]
Chemical synthesis methods	wool (yarn)	FeCl <sub>3</sub>	$3 \sim 25 \text{ M}\Omega$	[46]

본 연구에서 사용하고자 하는 현장중합법을 통한 폴리피롤 섬유풍합체의 증착 메커니즘은 다음과 같다. 먼저 피롤은 액체-고체 계면작용에 의하여 섬유 표면에 흡수되며 섬유는 핵생성의 중심이 된다. 이 때 산화제가 투입되면, 앞서 살펴본 폴리피롤의 중합 과정에 따라 피롤 모노머는 전자를 잃고 양이온 라디칼로 산화되며 2개의 양이온 라디칼은 다시 불균화반응(disproportionation)에 의하여 이합체를 형성한다. 지속적인 산화과정에 따라 반응이 연속적으로 이루어지면서 선형의 폴리피롤 분자가 형성된다. 이 반응 과정에서 양이온 자유 라디칼과 다른 중간 생성물은 섬유와 같은 고체 표면에 쉽게 흡수되며, 핵생성의 중심을 형성함으로써 폴리피롤이 균일하게 성장할 수 있는 장소를 제공한다[19, 39].

이 때, 폴리피롤 섬유풍합체의 전도성은 섬유의 표면형태와 결정성에 따라 달라진다. 동일한 셀룰로오스 섬유라 할지라도 라이오셀과 비스코스 레이온을 비교해보면, 보다 부드러운 표면과 비결정영역을 많이 가진 비스코스 레이온이 피롤 단량체의 섬유내부로 침투력을 향상시켜 연속적인 피롤 층을 만들어냄으로써 보다 우수한 전도성을 나타내었다[39].

Yuanjun Liu 등[19] 면섬유 표면을 폴리피롤로 코팅하는 과정에서 폴리피롤의 농도와 산화제 및 모노머의 비율, 반응 온도 및 시간에 따른 전도성을 평가하고 최적 조건을 살펴보았다. 그 결과 면 섬유 표면에서의 반응기가 한정적임에 따라 폴리피롤의 농도는 일정 수준 이상에서는 표면저항의 감소를 야기하지 않았고, 산화제인  $\text{FeCl}_3$ 에 대한 피롤 모노머의 몰 비율은 2:1 일 때, 반응 온도  $10\sim 20^\circ\text{C}$ , 중합시간 60~80분, 액비 1:40일 때  $0.15\text{k}\Omega$ 의 가장 낮은 표면저항을 기록하였다.

이와 같이 폴리피롤 섬유풍합체를 제조할 때 중합방식 및 조건 등에 따라 직물 표면에 증착되는 폴리피롤의 형태 및 전도성이 달라지므로, 활용분야에 따라 적절한 제조방법을 선택하는 것이 중요하다.

### 2.3.2. 산화제에 따른 폴리피롤 섬유복합체의 특성

산화 화학 중합법으로 생성된 폴리피롤의 특성은 중합 시 사용된 도판트와 산화제의 종류, 중합온도, 중합시간 등에 영향을 받는다[15]. 이중 산화제는 전자를 빼앗을 수 있는 물질로 중합의 개시 및 성장을 유도함으로써 폴리피롤 중합에 핵심적인 역할을 수행한다[39].

폴리피롤 중합에 사용되는 전형적인 산화제로는 전이금속염(metal transition salts), 할로젠(halogens) 및 과황산염(persulfates) 등이 있으며, 이 중 ammonium peroxodisulfate(APS,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )와  $\text{FeCl}_3$ 가 가장 많이 활용되어 왔다[22, 39].

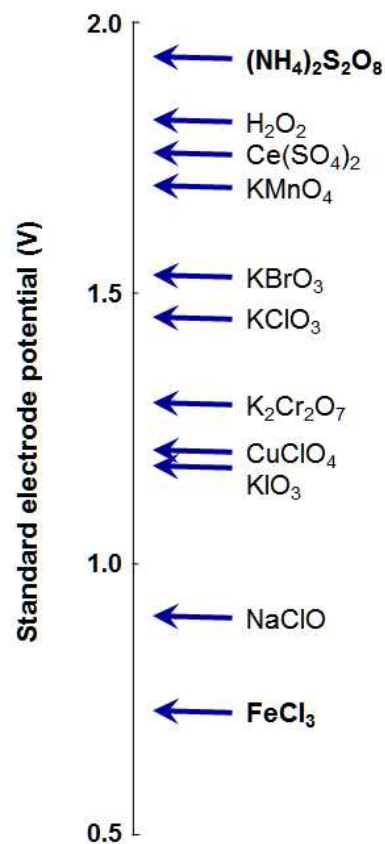
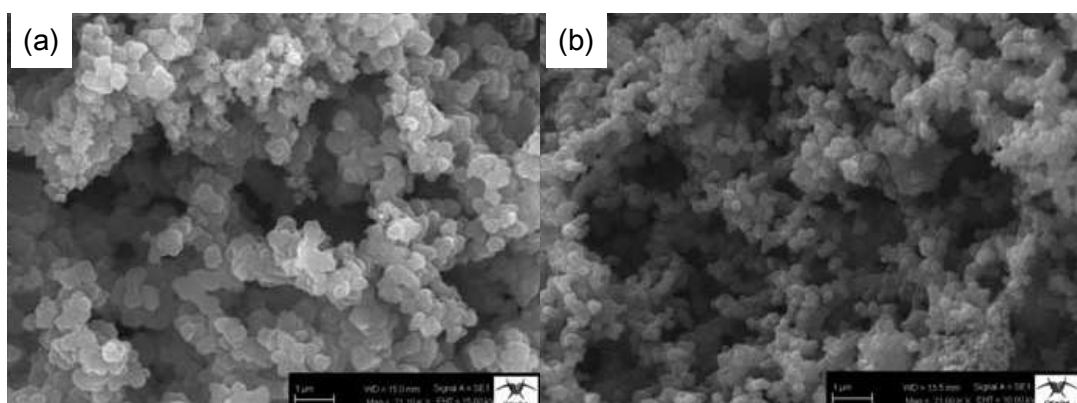


Figure 7. Standard electrode potentials of oxidants in aqueous media at 25°C[22].

산화제의 산화환원전위(oxidation-reduction potential)은 중합속도와 폴리피롤의 전도성 및 표면형태에 영향을 미친다[39]. Figure 7은 전도성 고분자 중합에 사용되는 주요 산화제의 산화환원전위를 나타낸 것으로, ammonium peroxodisulfate(APS,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )의 산화환원전위는 1.94V이고,  $\text{FeCl}_3$ 는 0.77V이다[22].

Whang 등[15]과 Claudia 등[39]에 따르면 폴리피롤의 산화 중합 시 산화환원전위는 폴리피롤의 전기전도성에 매우 영향을 미치는 인자로, 산화제에 따라 생성되는 폴리피롤의 특성을 조절할 수 있다 하였다. 또한 동일한 산화제를 사용하더라도 용매의 특성에 따라 산화환원전위가 변화하면서 다양한 전기전도성을 유도할 수 있다고 설명하였다. 일반적으로 산화환원전위가 낮으면 상대적으로 중합과정에서 발생하는 부산물이 감소함에 따라 전도성이 향상된다고 알려져 있다[22].

산화제의 산화환원전위는 전도성뿐만 아니라 폴리피롤의 형태에도 영향을 미친다. 폴리피롤 중합 시 산화제의 산화환원전위가 높으면 상대적으로 더 빠르게 산화하려는 경향을 띄어 중합 속도가 빨라지며, 빠른 중합속도 때문에 중합과정에서 준안정 상태의 폴리피롤 입자가 형성된다.



**Figure 8.** Scanning electron microscopy images of polypyrrole powders: (a) APS (b)  $\text{FeCl}_3$  [21].

이러한 상태의 폴리피롤은 안정화되기 위하여 폴리피롤 집합체로 흡착하려 하므로, 그 결과 상대적으로 큰 크기의 입자가 생성된다[39]. Suat Cetiner[21]은 산화중합으로 폴리피롤이 코팅된 면직물을 개발하고 표면 형태를 관찰하였다. 그 결과 Figure 8과 같이 APS를 산화제로 사용하였을 경우 폴리피롤 입자의 지름은 250nm를 기록한 반면,  $\text{FeCl}_3$  조건은 그 보다 입자의 지름이 작게 나타났고, 전도성은 이와 반대로  $\text{FeCl}_3$ 가  $1.5 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 으로 APS의  $2.5 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 보다 더 우수하게 나타났다.

폴리피롤 중합을 위한 산화제 중  $\text{FeCl}_3$ 는  $\text{Cl}^-$ 이온이 도판트의 역할도 동시에 발휘함에 따라 보다 우수한 전도성을 지닌 폴리피롤을 얻을 수 있어 APS보다 선호된다. 그러나 폴리피롤을 이용한 섬유복합체를 제조할 경우,  $\text{FeCl}_3$ 의 가수분해로 인해 형성된  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 가 섬유 내 분자 결합을 공격함으로써 인장강도의 감소를 야기할 수 있어 섬유의 물성저하를 유발한다[20]. Smita C Deogaonkar와 Amol J Patil 또한  $\text{FeCl}_3$ 는 기질의 부식 문제를 야기하기 때문에 적절한 전도성만 달성할 수 있다면 APS로 대체하는 것이 바람직하다고 제안하면서, 전기전도성은 높으면서도 섬유의 물성에는 영향을 미치지 않도록 이를 보완할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요하다고 주장하였다[17].

Singh 등[23]은 혼합산화제가 PDMA 필름의 외관 및 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여  $\text{FeCl}_3$ 와 APS를 사용하였다. 그 결과, APS의 함량이 증가할수록 고분자의 결정화도가 증가하는 현상을 보였으며, 전도성의 경우 50:50( $\text{FeCl}_3$ :APS)에서 최대값을 나타내었다. 그 이유로 저자는 APS가 첨가됨으로써 PDMA의 결정성에 영향을 미치는 벤제노이드 구조가 보다 잘 정렬되고, 균일하게 형성됨으로써 결정성이 우수해졌으며, 균일한 결정구조는 입자 간 결합과 상호연결성을 향상시킴으로써 결과적으로 전도성의 향상을 야기했다고 설명하였다.

Li Ma 등[26]은  $\text{FeCl}_3$ 와 ammonium persulfate(APS)을 이용한 혼합 산화제로 전도성 고분자인 polyaniline 중합하여 필름을 제조한 후, 혼합 비율에 따른 전도성을 집중적으로 고찰하였다. 그 결과 polyaniline 필름의 성장률은 APS에 대한  $\text{FeCl}_3$ 의 몰 비율이 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데, 이는 APS의 산화환원전위가  $\text{FeCl}_3$ 보다 높기 때문이라고 설명하였다. Polyaniline 필름의 전기전도성은  $\text{FeCl}_3$ :APS가 2:1일 때 최대값을 보였는데, 이와 관련해서는 polyaniline 필름의 성장속도가 빨라 보다 많은 올리고머를 형성함으로써 전도성을 방해하는 부산물들의 생성을 억제했기 때문이라고 설명하였다.

홍장후, 장관식[16]은 높은 전기전도성을 갖는 가용성 폴리피롤을 합성하기 위하여 산화제인  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 대신 혼합산화제  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{FeCl}_3$ 를 사용하였다. 그 결과 APS를 단독으로 사용했을 때 보다 혼합산화제를 사용했을 경우 음이온 도핑비율의 증가에 따라 전자의 이동도가 향상되면서 전기전도도가 증가하는 것을 확인하였다.

이와 같이 혼합산화제는 단독산화제에 비하여 전도성 고분자 구조체의 결정성 향상 및 전자의 이동도 증가 등의 장점으로 주목받고 있으며, 최근 전도성이 높은 폴리피롤을 합성하기 위한 방법으로 특성이 다른 이종의 산화제를 혼합하는 방식이 시도되고 있는 실정이다.

### 2.3.3. 전기 저항열에 의한 발열특성

전기 발열 기능을 가진 직물은 전기흐름을 통하여 열을 생성시킬 수 있으며 구조가 유연하여 발열시스템과 인체와의 접촉면을 증가시킴으로써 열손실을 줄여 열효율 또한 우수하다. 이와 같은 특성으로 발열 직물은 의료적, 기능적 목적으로 다양하게 활용할 수 있다[1].

발열 직물은 제조방법에 따라 전기 발열 직물(electrically heated fabrics), 상변이물질을 활용한 발열 직물(phase change materials based fabrics), 화학적 발열(chemically heated fabrics) 및 유체/기체 순환 발열(fluid / air flow heated fabrics)의 4가지로 구분된다. 지금까지 개발된 전기 발열 직물은 은이 코팅된 고분자 원사나 스테인리스 스틸사 등을 활용하여 편직하거나 자수를 놓아 구현하였다. 그러나 이러한 방식은 패치워크 형태로 기능을 수행하더라도 직물 고유의 강연성, 스트레치성, 굽힘 특성 및 촉감과 같은 기계적 특성이 변화함에 따라 착용 쾌적성을 떨어뜨리는 문제가 있다. 또한 액체나 기체로 인한 부식과 세탁, 건조 등과 같은 기계적 마찰에 의한 기능저하가 한계로 지적된다[6]. 반면, 전도성 고분자인 폴리피롤은 어떠한 기질 위에도 쉽게 접목시킬 수 있어 섬유의 특성을 유지하는 동시에 직물 구조 내 섬유를 효과적으로 코팅하는 것을 가능하게 한다.

전도성 고분자를 활용한 발열의 원리는 저항가열(resistance heating)로 설명된다[47-48]. 일반적으로 저항이 있는 도체에 전압을 가하여 전류를 흐르게 하면 전기에너지가 열에너지로 변환되면서 열이 발생한다. 전류가 흐르면서 전도성 고분자 가운데를 전자가 지나가게 되면 전자는 전압에 의하여 분자나 원자사이를 뚫고 일정한 방향으로 이동하는데, 이때 전자는 마찰력을 받아 에너지를 소비하게 되며, 이 소비에너지가 열



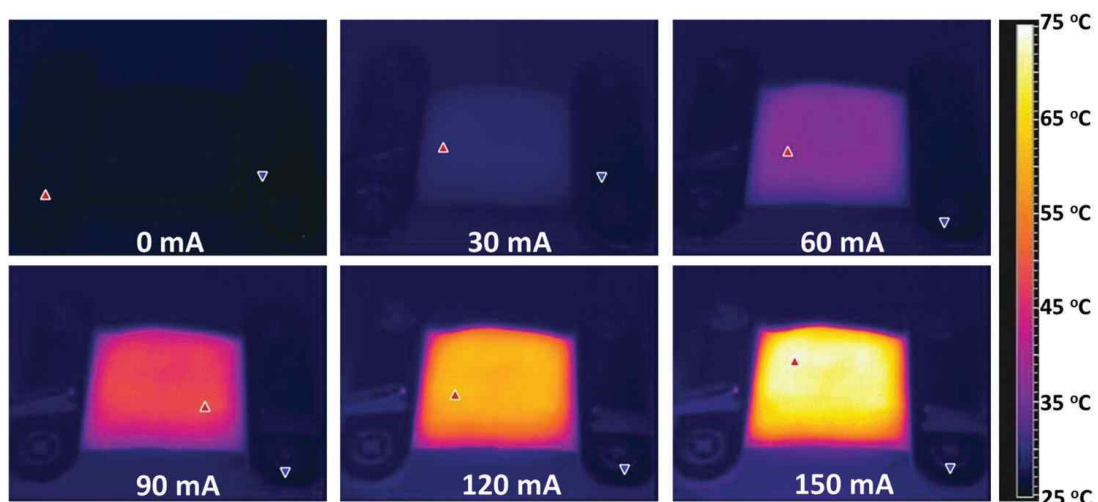
로 바뀌는 것이다[49]. 저항가열은 저항을 가지는 전기도체에 전류가 흘렀을 때 발생하는 줄(joule)열로 도체가 가열됨과 동시에 주위의 물체를 방사, 전도, 대류의 열전달 형태로 가열시키는 것이며, 폴리피롤 섬유복합체의 발열 메커니즘 또한 전도성 고분자인 폴리피롤 내부로 전류가 흐르면서 저항에 의하여 발생하는 열에너지로 인해 섬유가 가열되고 열을 전도, 대류의 방식으로 전달함으로써 전기적으로 발열하게 된다. 이 때 섬유의 구조나 전원 및 시스템의 구성에 따라 섬유의 열효율은 달라진다 [48].

Syed Talha Ali Hamdani 등[6]은 나일론 6,6 편직물에 폴리피롤을 중합하여 폴리피롤이 코팅된 섬유복합체를 제조하고, 인가전압에 따른 발열 특성 및 섬유의 물성변화를 관찰하였다. 3~9V의 저전압에서는 온도 상승이 미미했던 반면, 18V에서는 전극과 전극 사이의 거리에 따라 45~105℃의 표면 온도를 기록하여 우수한 발열성능을 나타내었다. 이는 폴리피롤이 섬유 표면에 중합되면서 입자들이 연결되어 연속적인 경로를 확보함으로써 전류의 이동을 용이하게 했기 때문으로 판단했다. 또한 인가전압의 크기에 따라 최종 발열 온도가 달라지므로 의류제품에 적용할 경우 인가전압을 조절함으로써 희망하는 발열 온도를 조절할 수 있다고 설명하였다. 반면 인장강도는 폴리피롤 증착 전후 거의 유사하게 나타나 물성에는 변화가 없었으며, SiroFAST 품질시험에서도 굽힘 강성이 다소 증가하기는 했지만, 유의한 수준은 아니어서 폴리피롤 코팅이 섬유 고유의 물성에 미치는 영향은 미미하다고 보고하였다.

Guangxi Huang 등[27]은 온도에 따라 색상이 변하는 스마트 직물을 개발하기 위하여 전도성 고분자의 저항발열과 감온성 잉크를 조합하였다. 색상 발현을 위하여 폴리에스터와 면의 이중직 원단을 사용하였으며, sodium dodecyl sulfate로 전처리하여, 폴리피롤이 면섬유에만 증착하도

록 하였다. 완성된 직물은 평균  $134\Omega/\square$ 의 표면저항을 나타내었고, Figure 9와 같이 150mA의 전류를 흘렸을 때, 약  $70^{\circ}\text{C}$ 의 표면온도를 기록하였으며, 120회 이상의 반복적인 가열/냉각 처리에도 안정적인 발열 성능과 재현성을 나타내었다. 특히 폴리피롤이 증착되지 않은 폴리에스터 부위에 감온성 잉크로 프린팅하여 전기발열에 의한 온도변화로 프린팅이 나타났다가 사라지는 smart color-changing 기능을 구현함으로써 전도성 고분자의 새로운 활용분야를 제안하였다.

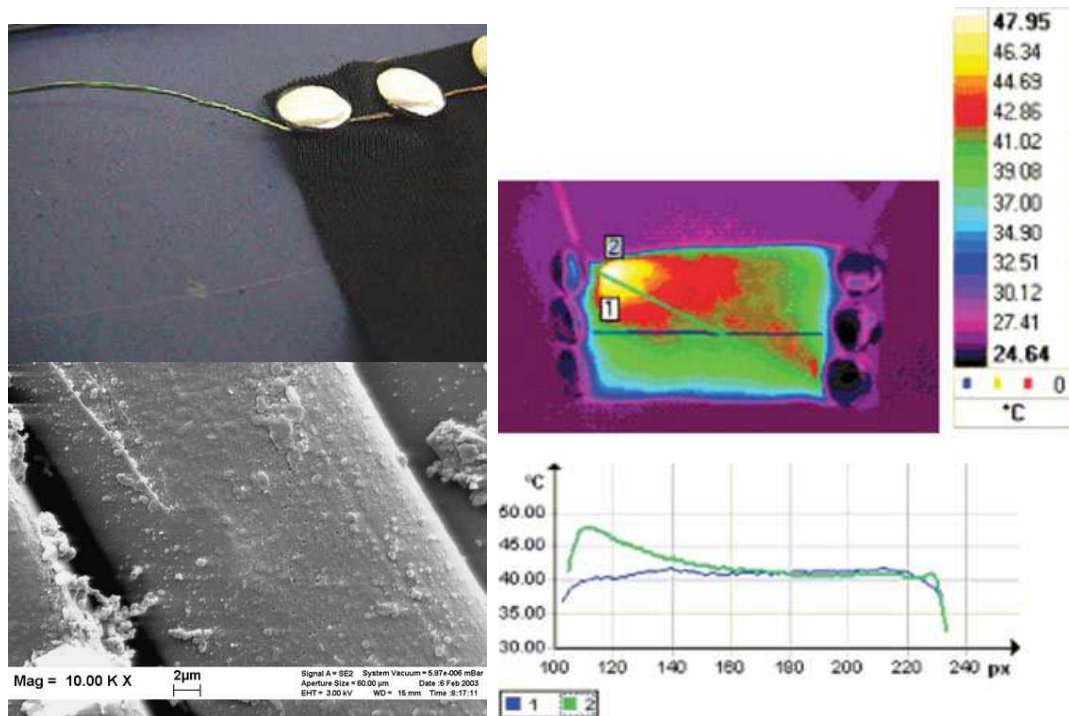
Akif Kaynak과 Eva Håkansson[28]은 폴리피롤을 PET-Lycra에 증착하고 도판트의 종류, 전압 커넥터의 연결방법에 따른 발열성능을 분석하였다. 폴리피롤이 증착된 PET 직물은  $150\sim 500\Omega/\square$ 의 표면저항을 나타냈고, 24V의 전압을 가했을 때, 표면온도가 급격히 상승하여 100초 만에 최고 온도인  $40.55^{\circ}\text{C}$ 에 도달하였으며, 그 후에는 400초까지 온도를 안정적으로 유지하였다. 도판트의 종류에 따라서는 anthraquinone-2-sulfonic acid(AQSA)가 naphthalene sulfonic acid(NSA)보다 더 높은 표면온도를 기록하여 전도성에 더 유리한 것으로 확인되었다. 반면 커넥터의 연결방



**Figure 9.** Infrared thermal images of the polyester side of the single-sided conductive fabric at increasing applied currents[27].

법에 따라서는 Figure 10과 같이 접촉저항이 더 낮은 press-stub 타입이 wire stitching보다 우수한 발열성능을 나타내어 전원과의 연결 방법 또한 발열직물의 성능에 영향을 준다는 것을 확인하였다.

이와 같이 전도성 고분자를 활용한 발열섬유는 인가전압을 조절함으로써 발열온도를 변화시킬 수 있으며, 항온성을 유지하기 때문에 희망온도를 적절하게 조절하는 웨어러블 발열 제품으로의 적용이 제안되고 있다. 다만, 이를 위해서는 인체와 밀착되어 있는 의류의 특성 상 발열을 통하여 적극적인 보온기능을 발휘하되 화상과 같이 인체를 손상시키지 않는 발열온도 선정과 그에 따른 소재 개발의 필요성이 대두되고 있으나 아직까지는 관련 연구는 부족한 실정이다.



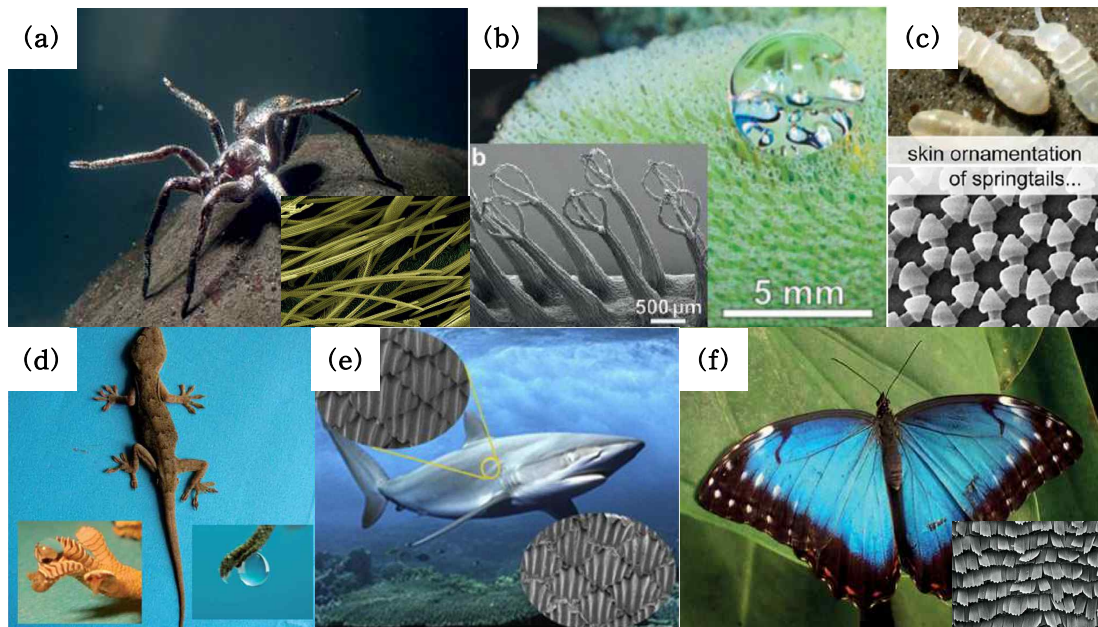
**Figure 10.** Polypyrrole-coated fabric sample with connections made of press-studs, SEM images of surface and thermal images at 300s after the application of a constant voltage of 24V[28].

## 2.4. 초소수성

### 2.4.1. 초소수성 표면과 자가세정작용(self-cleaning)

초소수성 표면이란, 물에 대한 접촉각이  $150^\circ$  이상이고, 물방울이 roll-off 되기 시작하는 접촉각 히스테리시스(혹은 shedding angle)가  $10^\circ$  이하인 표면으로 정의된다[8-11, 50-59]. 이러한 초소수성은 고체 표면의 젖음성을 조절하기 위한 핵심적인 요소로 주목받아 왔다.

초소수성 표면은 자연으로부터 영감을 받아 구현된 biomimetics의 대표적인 기능 중 하나로, Figure 11에서처럼 식물 잎의 표면, 거미의 다리, 게코 도마뱀의 발바닥, 물 위를 걷는 소금쟁이의 다리 및 수중에서도 자가세정기능을 갖는 생선의 비늘 등에서도 쉽게 확인할 수 있다[8, 52].



**Figure 11.** Superhydrophobic surface from nature. : (a) The south american fishing spider, (b) *Salvinia molesta*, (c) Springtail skin, (d) Gecko foot, (e) Shark skins and (f) Morpho butterflies[8, 52].

특히 연잎은 표면을 깨끗하게 유지하기 위하여 물방울이 쉽게 굴러 떨어지는 초소수성 표면을 가지고 있으며, 이를 lotus effect라 부르기도 한다[9-11, 51-53]. 1963년 Dettre와 Johnson에 의하여 최초로 연구가 수행된 이래로, 연잎의 특성을 모방하기 위한 연구들이 꾸준히 진행되어 왔다. 연잎의 표면은 Figure 12와 같이 지름 5~10 $\mu\text{m}$ , 높이 0.5~1.0 $\mu\text{m}$ 의 마이크로 돌기 위에 10~30nm 크기의 나노 사이즈의 돌기가 분포되어 있는 마이크로-나노의 이중구조를 가지고 있다. 또한 그 위에는 epicuticular hydrocarbon wax tubules라 알려진 표면에너지가 낮은 화합물질로 덮여있다. Koch 등[51]의 연구에 따르면 편평한 왁스 표면 위에서는 물방울의 접촉각이 약 110°였던 반면, 연잎 위에서는 164°의 높은 접촉각을 기록하였다. 따라서 연잎의 초소수성은 낮은 표면에너지를 가지는 왁스성분과 표면 돌기의 이중 거칠기 구조가 조합됨에 따른 결과이며, 이를 통하여 초소수성 표면을 이루기 위해서는 낮은 표면에너지와 마이크로-나노의 이중 거칠기가 핵심적인 요소임을 알 수 있다.

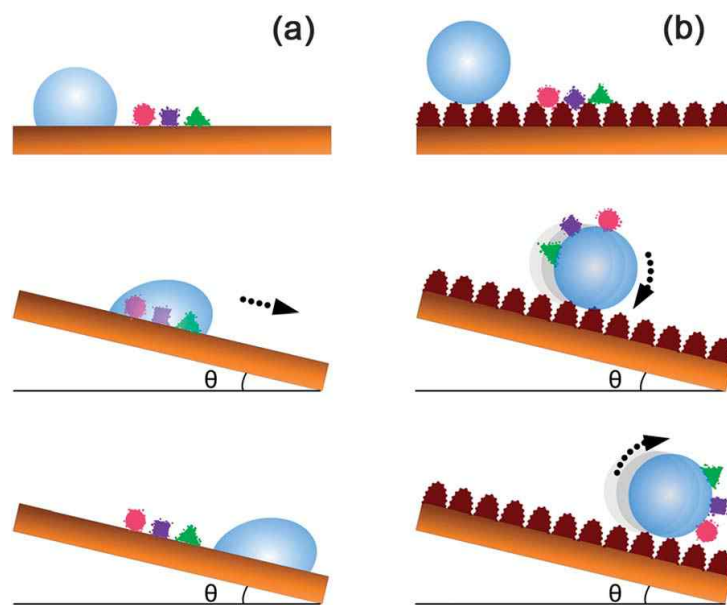
이렇듯 자연계에 존재하는 초소수성 표면이 마이크로-나노 수준의 이중구조와 표면에너지가 낮은 화합물로 이루어진다는 사실이 밝혀진 후, 물리적 혹은 화학적 방법으로 초소수성 표면을 구현하려는 수많은 연구들이 진행되고 있으며, 섬유분야에서도 직물 고유의 거칠기를 활용하여 초소수성 표면을 구현하려는 다각적인 방법들이 시도되고 있다.



**Figure 12.** SEM images of the lotus(*Nelumbo nucifera*) leaf surface[51].

초소수성 표면의 대표적인 특징 중 하나는 물방울의 roll-off 현상으로 표면에 붙은 오구를 제거하는 자가세정작용(self-cleaning)이다[53-56]. Figure 13은 초소수성 표면에서의 자가세정작용을 나타낸 개념도이다. 편평한 표면에서와 달리, 이중구조의 거칠기를 가지는 초소수성 표면에서는 물방울이 구형을 이룬다. 표면이 일정 각도로 기울어지면 물방울은 쉽게 굴러 떨어지며, 이와 동시에 표면의 오구 입자는 굴러 떨어지는 물방울에 부착되어 표면에서 제거된다[53].

따라서 효과적인 자가세정기능을 구현하기 위해서는 물방울의 roll-off 현상이 필수적으로 일어나야 한다. 또한 자가세정작용은 오구입자와 고체표면과의 결합력보다 물방울과의 접착력이 더 클 때 일어나는 현상이므로, 고체표면과 오구입자와의 결합력을 약하게 만들 필요가 있다[54]. 이는 낮은 표면에너지와 큰 표면 거칠기를 통하여 높은 접촉각과 낮은 접촉각 히스테리시스를 실현했을 때 가능하다.



**Figure 13.** Schematic illustration of the self-cleaning mechanism. (a) A normal smooth surface, and (b) a superhydrophobic surface[53].



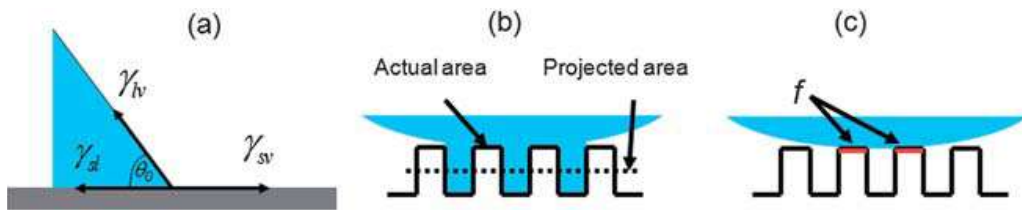
## 2.4.2. 표면 젖음성 이론

초소수성 표면을 판단하는 기준은 표면의 젖음성이다[57]. 고체표면의 젖음성을 설명하기 위한 이론은 거칠기가 없는 편평한 표면에서의 고체-액체 간 열역학적 평형관계를 설명하는 Young의 이론과, 거칠기가 존재하는 고체 표면에서의 젖음성에 관한 Wenzel 및 Cassie-Baxter 이론이 있다[9, 55-58].

편평한 표면의 젖음성은 Figure 14. (a)에서처럼 고체표면과 액체, 그리고 기체 사이의 계면에너지에 의하여 결정되며, 이는 다음의 Young's equation으로 표현할 수 있다.

$$\cos\theta_0 = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv}$$

여기에서  $\theta_0$ 은 편평한 고체 표면에서의 접촉각 혹은 Young's contact angle이고,  $\gamma_{sv}$ 과  $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{lv}$ 은 각각 고체-기체, 고체-액체, 액체-기체의 표면에너지이다[58]. Young의 이론에 따르면 낮은 임계표면장력을 가진 고체 표면은 물과의 계면장력( $\gamma_{sl}$ )이 높고 고체의 표면에너지( $\gamma_{sv}$ )는 낮기 때문에 접촉각이 증가하며, 이를 통하여 고체의 젖음성은 고체의 화학적 조성에 따른 표면에너지에 의하여 결정됨을 알 수 있다[9].



**Figure 14.** Illustration of different wetting states of a liquid on a solid surface. (a) Flat surface, (b) Wenzel model, (c) Cassie-Baxter model[58].

그러나 Young의 모델은 편평한 표면을 가진 이상적인 고체 표면을 가정하고 있으므로, 실제 거칠기를 가지고 있는 고체 표면에 이를 적용하기에는 한계를 지닌다. 초소수성 표면과 같은 거친 표면에서의 젖음성은 편평한 표면과는 달리 복합적인 계면 간 상호작용으로 발생하며, 표면과 물방울과의 상관관계는 표면에너지뿐만 아니라 표면 거칠기에도 영향을 받는다. 따라서 거칠기를 가진 고체표면의 젖음성은 Wenzel 및 Cassie-Baxter 모델로 설명할 수 있다[55].

Wenzel 모델은 Figure 14. (b)와 같이 물방울이 거칠기를 형성한 고체 표면의 기공을 침투하여 완전히 접촉하는 상태라고 가정하며, 접촉각  $\theta_r^w$ 은 다음 식에 의하여 결정된다.

$$\cos\theta_r^w = \gamma \cos\theta_0$$

여기에서  $r$ 은 roughness factor로 편평한 표면에서 고체-기체의 투영면적(planer area)에 대한 물방울이 실제로 고체 표면과 접촉한 면적(actual surface area)의 비율이다. 따라서  $r=1$ 이면 거칠기가 없는 편평한 표면이며,  $r>1$ 이면 표면 거칠기가 존재한다고 할 수 있다. 상기 수식에 따라  $\theta_r^w$ 가  $90^\circ$  이하이면 표면 거칠기가 커질수록 접촉각이 감소하여 친수성 표면이 되고,  $\theta_r^w$ 가  $90^\circ$  이상이면 표면 거칠기가 커질수록 접촉각이 증가하면서 소수성 표면이 된다[57].

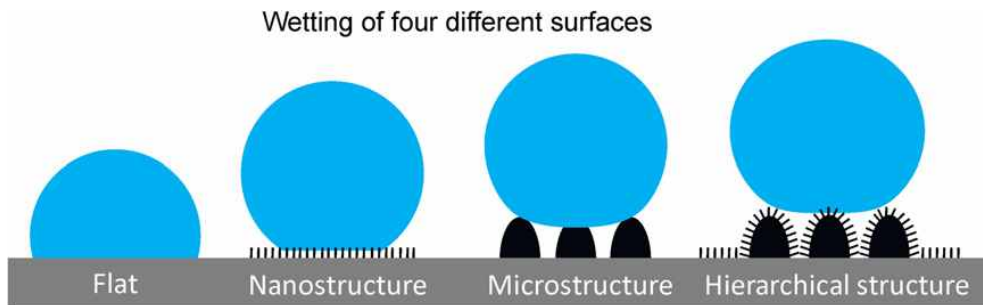
반면, Cassie Baxter 모델은 Figure 14. (c)에서도 볼 수 있듯이 물방울이 고체표면과 완전히 접촉하지 않고, 표면 거칠기에 의하여 형성된 기공으로 인해 갇힌 공기와의 접촉하면서 고체-액체-기체의 3가지 상이 동시에 접촉하고 있는 상태를 가정하며, 이때의 접촉각  $\theta_r^c$ 는 다음과 같이 정의된다.



$$\cos\theta_r^c = f(\cos\theta_0 + 1) - 1$$

여기에서  $f$ 는 solid fraction, 즉 전체 투영면적에 대한 물방울과 고체 표면의 접촉면적 비율로 이는 1보다 작은 값을 나타낸다[58]. 식에 의하여 고체와 액체 사이의  $f$ 가 0에 근접할수록 접촉각은  $180^\circ$ 에 가까워져 초소수성 표면이 된다. Cassie-Baxter 모델에 따르면 초소수성 표면을 구현하기 위해서는 표면에너지를 낮춰야 하는 것은 물론 나노 수준의 거칠기가 도입된 이중 구조를 형성하여 물방울과 고체 표면의 접촉면적을 감소시키는 것이 필수적이다[9]. 특히 self-cleaning 특성은 고체와 액체 간의 접촉면적에 따라 크게 좌우되는 성질로 Cassie-Baxter 상태에서는 표면구조 사이에 존재하는 갭힌 공기에 의하여 고체표면과 물방울의 접촉 면적이 작아져 두 계면의 접착력이 감소함에 따라 물방울이 쉽게 분리되기 때문에 roll-off에 유리하다고 알려져 있다[55].

하지만 Wenzel과 Cassie-Baxter 모델은 모두 표면 거칠기가 균일하게 분포되어 있음을 전제로 하고 있어, 이론을 통한 예측과 실제에 차이가 존재할 수 있으며, 물방울의 크기나 중량, 고체 표면의 화학적 균질성 등에 따라 두 상태는 서로 전이되는 특성을 보이므로, 최근에는 다양한 방식으로 기존 젖음성 이론을 보완하려는 시도가 이루어지고 있다[51].



**Figure 15.** Schematic and wetting of the four different surfaces[51].

### 2.4.3. 초소수성 직물 구현방법

의류소재에 초소수성 표면을 구현하는 방법은 Figure 16과 같이 직물의 표면구조와 나노구조를 도입하여 이중의 표면 거칠기를 구현하고, 표면에너지의 변화를 통하여 가능하다.

직물의 표면구조는 원사의 종류 및 가공, 직조방법, 밀도 등에 따라 다양하게 형성시킬 수 있으며, 특히 필라멘트 원사의 굵기를 조절하면 submicro-scale의 거칠기까지 구현할 수 있다. Park 등[60]에 따르면 직물은 특유의 표면구조로 인하여 표면에너지가 낮은 발수가공제 처리만으로도 높은 소수성을 실현할 수 있다.

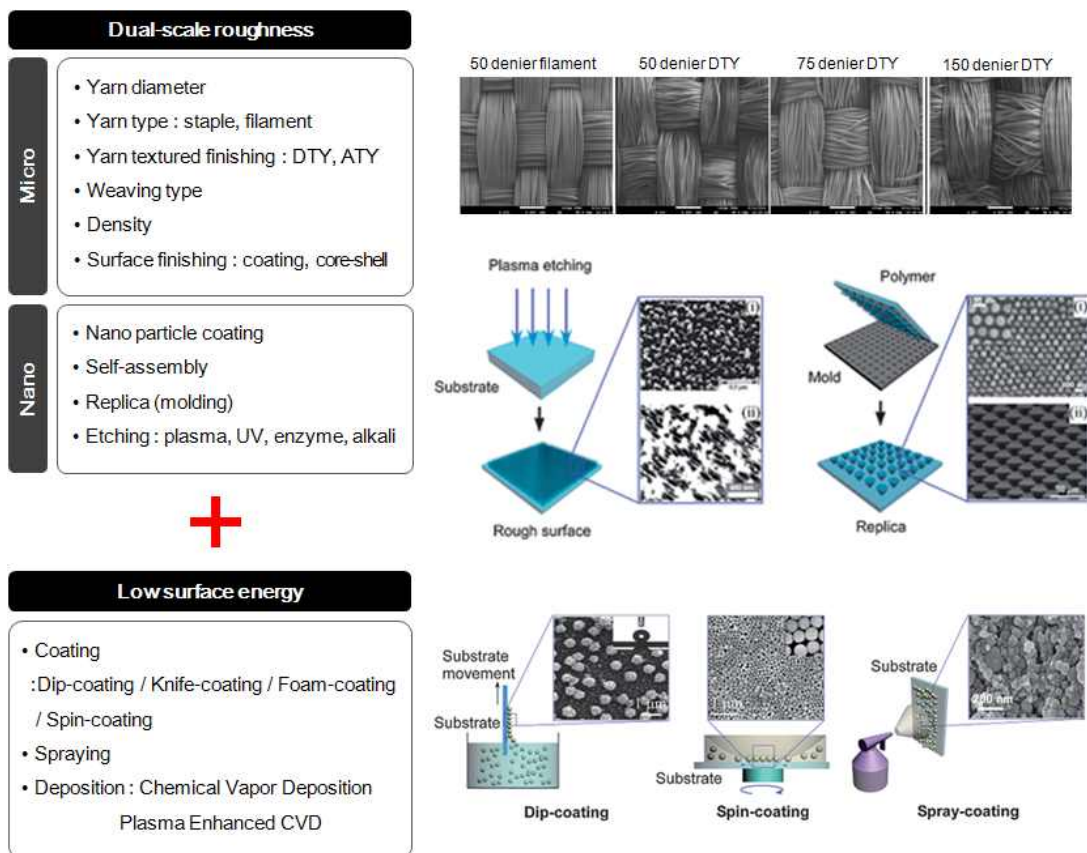
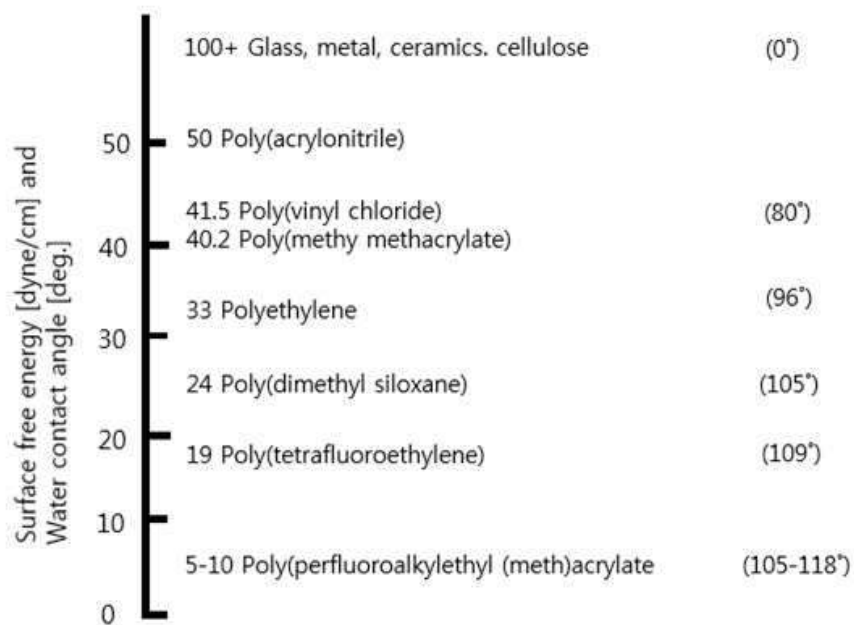


Figure 16. Fabrication process of superhydrophobic fabrics[58].

표면에너지를 낮추기 위하여 직물에 사용되는 발수제는 화학적으로 피리딘 계열, 실리콘 계열, 불소화합물 계열로 구분되며, 각 화학적 성분에 따라 임계표면장력이 달라지기 때문에 물 뿐만 아니라 표면장력이 낮은 기름에 대한 반발성도 기대할 수 있다. Figure 17과 같이 편평한 표면에서도 표면에너지에 따라 서로 다른 접촉각을 나타내며, 그 중에서도 perfluoroalkyl기를 함유한 불소화합물은 발수성뿐만 아니라 유기용매에 대한 반발력까지 구현할 수 있기 때문에 현재 가장 많이 사용되는 가공제이다. 그러나 최근 불소화합물의 분해과정에서 발생하는 PFOA 및 PFOS와 같은 발암물질이 체내에 축적되는 등의 인체유해성 및 환경문제가 대두되면서 세계적으로 불소화합물에 대한 사용이 제한되고 있는 추세이다.



**Figure 17.** Surface free energy and water contact angle of various material on flat surfaces.

반면 물방울이 표면에서 쉽게 떨어지는 초소수성 및 self-cleaning 특성을 구현하기 위해서는 물과 직물표면의 접촉면적을 최소화하기 위하여 마이크로-나노의 이중구조를 갖는 표면 거칠기를 실현하는 것이 필수적이다. 직물에 나노 수준의 거칠기를 부여하는 방법으로는 나노 입자를 직물 표면에 부착시키거나 자가 조립 및 에칭 등으로 표면 자체에 나노 구조가 형성되도록 유도하는 방법 등이 있다.

Silica,  $\text{TiO}_2$ , CNT 등의 나노 미립자를 도입하는 방법은 일반적으로 나노 입자를 표면에너지가 낮은 발수가공제에 분산하여 직물을 코팅하는 것이다. 나노 입자의 크기와 바닥 직물의 표면 특성, 가공제의 표면에너지 및 코팅방식에 따라 초소수성은 다양하게 구현 가능하며, 쉽고 경제적이어서 상업적으로도 많이 활용되고 있다.

Wu 등[61]은 소수성의 알칼리 체인을 지닌 실리카 나노 입자를 toluene용액에 분산시킨 후 면, 폴리에스터, 실크 직물을 dip-coating함으로써  $10^\circ$  미만의 shedding angle을 가진 초소수성 직물을 개발하였다. 특히 개질한 실리카 나노입자는 직물표면과 화학적 결합을 이루므로써 200회의 마찰 및 세탁 이후에도 소수성이 유지되었다.

Shim 등[57]은 폴리에스터 원사의 굵기와 사가공 종류를 다양하게 제어한 폴리에스터 직물을 CNT-Teflon 분산용액으로 코팅하여 나노입자를 도입함으로써 이중 거칠기를 구현하였으며, 직물의 마이크로 거칠기에 따른 표면 거칠기 및 초소수성을 젖음성 이론과 접촉각을 통하여 분석하였다. 그 결과 필라멘트 사보다는 DTY(draw textured yarn)가 초소수성에 유리하였으며, CNT의 표면도입으로  $160^\circ$  수준의 높은 접촉각과  $10^\circ$  미만의 shedding angle을 달성하였다.

반면 나노입자의 내구성 문제와 섬유에서 탈락한 나노 입자의 인체 유해성이 논란이 되면서 나노 입자를 도입하는 대신 물리, 화학적으로

섬유의 표면을 식각하거나 자가 조립에 의하여 섬유 표면에 나노 입자가 성장하도록 하는 방식에 대한 연구가 진행되고 있다. 물리, 화학적인 식각 및 증착을 위해서는 주로 UV-레이저나 플라즈마 등이 이용되는데, 이는 섬유 표면의 주요 결합을 깨뜨림으로써 라디칼 그룹, 반응기 등을 발생시켜 표면구조를 식각할 수 있으며, 사용하는 가스의 종류나 처리 조건에 따라 친수성에서 소수성까지 물에 대한 젖음성을 미세하게 조절할 수 있어 다양한 목적으로 활용이 가능하다.

Hodak 등[62]은 RF 플라즈마를 통하여 실크 섬유 표면에 CF기를 도입함으로써 낮은 표면에너지와 나노 수준의 거칠기를 지닌 소수성 표면을 제작하였다. AFM 측정 결과 플라즈마 식각으로 인해 표면 거칠기가 증대되었으며, 소수성이 구현되어 약  $140^\circ$ 의 접촉각을 달성하였다.

Kwon 등[63]은 초소수성과 인체쾌적성을 동시에 구현하기 위하여 친환경 섬유인 라이오셀을 이용, 플라즈마 에칭과 증착으로 한쪽 면은 초소수성에 의한 발수기능을, 다른 한쪽 면은 라이오셀 고유의 친수성을 유지하는 편면소수성 직물을 개발하였다. 특히 플라즈마는 라이오셀 고유의 특성을 변화시키지 않으면서 박막으로 표면처리가 가능함에 따라 효과적인 표면 거칠기 제어 방법으로 주목받고 있다.

최근 초소수성 직물에 대한 연구는 단순히 물에 대한 접촉각을 높이고 반발력을 주는 것을 넘어 다양한 액체에 대하여 요구되는 젖음성을 조절하여 표면에너지가 매우 작은 액체에 대한 초발유성을 구현하거나 표면에너지가 다른 두 액체를 분리하는 분리막 기술로의 적용까지 확대되고 있는 실정이다.

#### 2.4.4. 초소수성 전도성 직물

지금까지 초소수성 및 전도성의 동시 구현을 위한 의류소재 개발에 관한 연구들은 다기능성 기능성 소재를 개발하거나 금속소재의 부식을 방지하기 위한 목적으로 진행되었다.

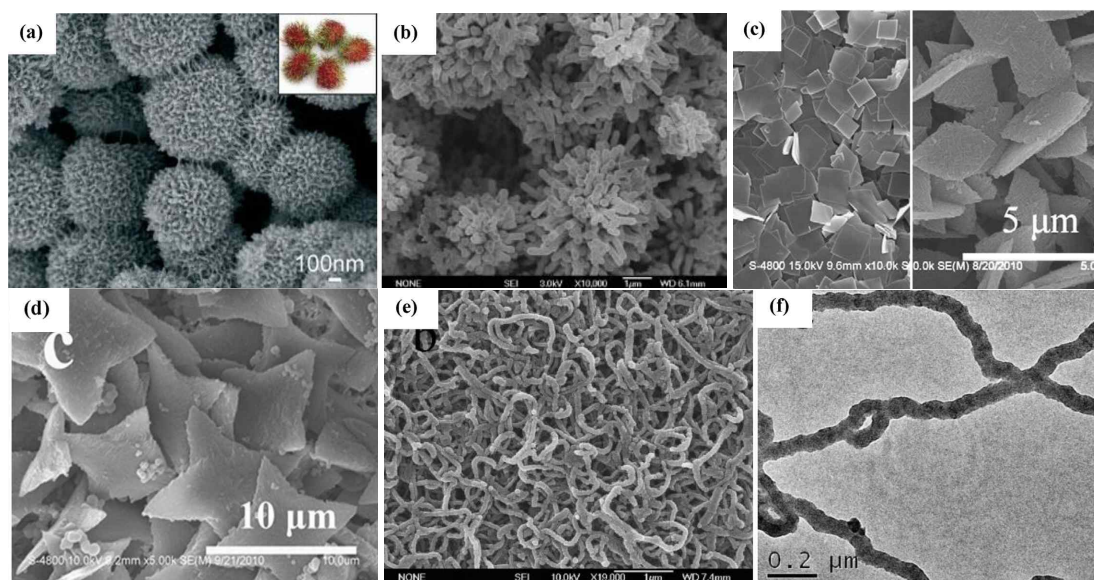
Pan 등[12]은 마이크로 구조를 가진 trichloroperfluorooctylsilane (FDTS) 및 PDMS 혼합 기질 위에 하향식 접근방법으로 은 나노입자와 은 나노와이어를 활용하여 이중 거칠기 구조를 도입함으로써 전기전도성과 초소유성을 지닌 기능성 표면을 완성하였다. Wang 등[13]은 전기전도성과 초소수성 및 내구성을 가진 폴리에스터 직물을 개발하기 위하여 표면에너지가 낮은 fluorinated alkyl silane(FAS)과 fluorinated decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane(FD-POSS)으로 직물을 전처리하고 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT)을 직물 표면에서 기상 중합(vapour phase polymerization)함으로써 169°의 접촉각과 0.8~1.2k $\Omega$ /□의 전기전도성을 구현하였다.

이처럼 초소수성 표면을 구현함에 있어 이중 거칠기를 만들고 표면에 에너지를 낮추기 위하여 graphene, CNT, silver nanowire 및 nanoparticle 등의 전도성을 띄는 입자를 발수제에 분산시켜 섬유에 코팅하거나 금속사로 직조된 직물, 금속입자 혹은 전도성 고분자를 활용한 나노웹 등 전도성을 가진 기질 위에 실리카, ZnO, FD-POSS 등의 나노수준의 입자를 섬유에 도입하는 방식을 활용하고 있다[12-13, 64-67].

전도성 고분자를 활용한 초소수성 직물의 경우, 전도성 고분자가 가지는 특유의 특성 때문에 표면의 기하학적 거칠기를 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 지닌다. 화학적 산화 중합법, 전기 화학 중합에 의한 증착, 기상 중합 증착 등 중합방식에 따라 마이크로에서 나노 수준까지 구조를

변형시킬 수 있으며 형태 또한 Figure 18에서 보는 것과 같이 needles, fibers, rods, ribbons, sheet, spheres, hollow spheres, flower-like structure, cauliflower-like structure, urchin-like structure 등 다양하게 조절이 가능하다. 따라서 직물 표면에 피롤이 중합되면서 형성되는 폴리 피롤 입자를 이용하여 마이크로-나노의 이중 거칠기를 구현한다면, 전도 성과 동시에 초소수성을 달성할 수 있을 것으로 기대된다.

그러나 지금까지 폴리피롤 등의 전도성 고분자를 이용한 초소수성 직 물에 관한 연구는 전도성 고분자의 도입을 통한 전도성 구현 유무와 낮 은 표면에너지의 물질을 활용한 초소수성을 접목각으로 단순히 평가하는 수준으로, 전도성과 초소수성에 대한 종합적인 연구가 부족한 상황이다.



**Figure 18.** Various shapes of conductive polymer[8].

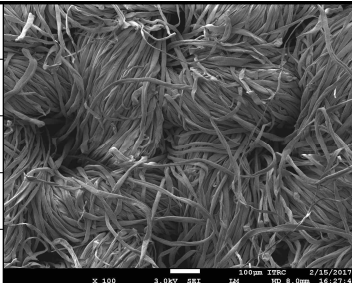
(a) Rambutan-like hollow spheres obtained by emulsification of a solution containing aniline,  $\text{FeCl}_3$  and perfluorooctanesulfonic acid; (b) dandelion-like structures of polyaniline obtained in the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorosebacic acid as dopant; (c) smooth square plates and nanostructured diamond plates of polyaniline obtained in the presence of sodium heptafluorobutyrate and ammonium persulfate; (d) star-shaped structures of polyaniline obtained in the presence of lithium triflate and ammonium persulfate; (e) and (f) polypyrrole nanowires obtained in the presence of hexadecyltrimethylammonium bromide and an organic diacid.

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

전도성 섬유복합체를 개발하기 위하여 본 연구에서 사용한 시료는 16수 평직의 100% 면직물(Weiqiao Textile Company Ltd., 중국)이며, 자세한 특성은 Table 3과 같다.

Table 3. Characteristics of the cotton fabrics

Material	16's Cotton 100%	
Weight (g/m <sup>2</sup> )	188	
Density (in inch)	68×62	
Thickness (mm)	0.42	
Weave type	Plain	

실험을 시작하기 전, 시료에 포함될 수 있는 불순물을 제거하기 위하여 정련을 실시하였다.

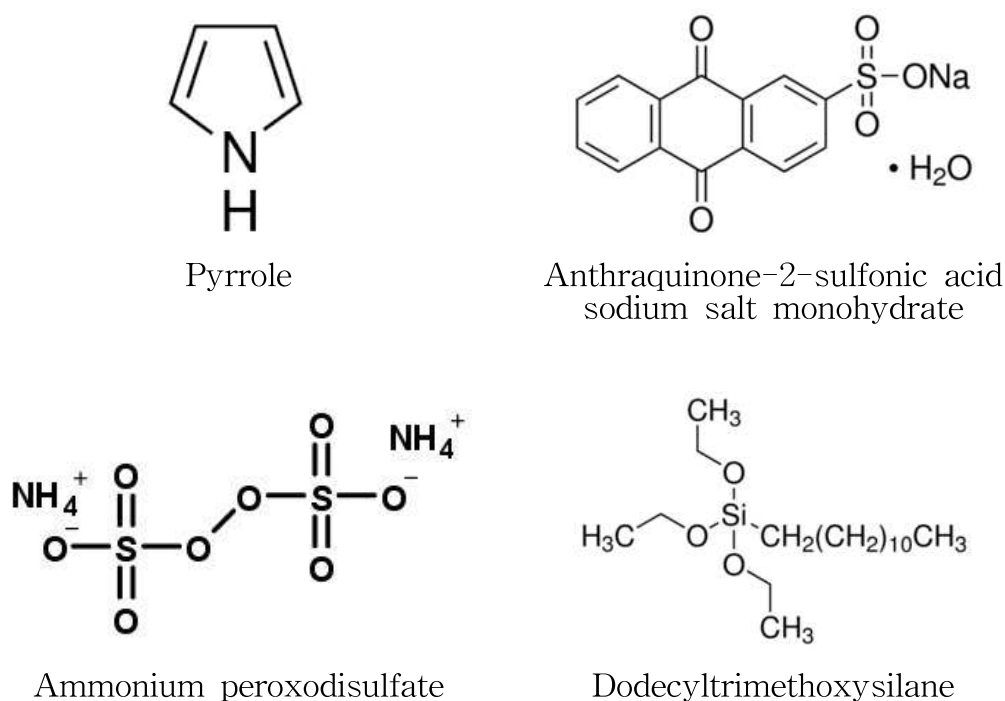
액비를 30:1로 하여 증류수에 sodium carbonate anhydrous(>99%)(대정화금(주), 한국)를 용해시켜 0.5%의 정련용액을 만든 후, 20cm×20cm의 크기로 자른 100% 면직물을 침지하여 80℃에서 30분 동안 처리하였다. 그 후, 정련된 면직물은 증류수로 5회 이상 세척한 후 상온에서 건조하였다[68].



전도성 고분자의 현장중합을 위하여 사용한 단량체는 pyrrole 99% (SIGMA-ALDRICH, 미국)를 선택하였고, 도판트는 anthraquinone-2-sulfonic acid sodium salt monohydrate, 97% (SIGMA-ALDRICH, 미국), 산화제는 ammonium peroxodisulfate (Kanto Chemical Co., Inc. 일본)와 iron(III) chloride hexahydrate (Kanto Chemical Co., Inc. 일본)를 준비하였다.

표면소수화 가공에는 dodecyltrimethoxysilane (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 일본)과 ethyl alcohol anhydrous, 99.9% (대정화금(주), 한국), 5%-acetic acid solution (대정화금(주), 한국)을 사용하였다.

모든 시료는 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 주요 물질의 화학적 구조는 Figure 19와 같다.



**Figure 19.** Chemical structure of main materials.

## 2. 전도성 고분자 증착 및 표면소수화

### 2.1. 폴리피롤 증착

폴리피롤이 증착된 전도성 섬유 복합체의 제조 방법은 Guangxi Huang 등[27]의 연구를 참고하여, 피롤 단량체를 화학 중합으로 면섬유 표면에 증착하는 현장중합(in-situ polymerization) 방식을 활용하였다.

50ml 증류수에 0.01mol의 피롤(pyrrole) 단량체와 0.125mol의 도판트 anthraquinone-2-sulfonic acid sodium salt monohydrate(AQSA-Na)를 용해시켜 혼합용액을 제조하였다. 정련된 면직물은 7cm×7cm 크기로 잘라 혼합용액에 침지하고 상온에서 20분 간 유지하여 피롤 단량체가 직물에 충분히 흡수될 수 있도록 하였다.

반면 중합을 개시하기 위한 산화제는 산화환원전위가 서로 다른 ammonium peroxodisulfate(APS)와 iron(III)chloride hexahydrate( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 두 가지를 사용하였다. 중합 시 형성되는 폴리피롤의 입자 크기는 산화제의 산화환원전위에 따라 달라짐에 따라 APS와  $\text{FeCl}_3$ 를 활용하여 혼합산화제를 제조하였으며, Table 4와 같이 몰 비율에 따라 5가지로 혼합비율을 달리하였다.

Table 4. Molar ratio of oxidants mixture

	A100	AF72	AF55	AF27	F100
APS (%)	100	75	50	25	0
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%)	0	25	50	75	100

APS와  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 각 비율로 혼합한 산화제 0.01mol을 증류수 50 ml에 용해시켜 산화제 용액을 제조하였으며, 면섬유가 침지된 피롤 단량체 혼합용액에 적하하여 중합을 시작하였다. 폴리피롤은 중합온도가 10 ~ 20℃일 때, 우수한 전도성을 보임에 따라[19] 중합 시, 환경온을 저온으로 조절하기 위하여 아이스 배스를 활용하였다. 폴리피롤 증착의 모든 중합반응은 25rpm 교반 하에 1시간 동안 진행하였으며, 반응 종료 후 시료를 꺼내어 증류수로 수세한 다음 상온에서 건조하였다.

## 2.2. 표면소수화 가공

폴리피롤이 증착된 면섬유의 표면을 소수화시키기 위하여 표면에너지가 낮고 환경 유해성이 낮은 alkoxysilane 화합물을 사용하였다.

Lian-kui Wu 등[69]의 방법을 참고하여, 75/25(v/v)의 ethanol/water 혼합용매에 dodecyltrimethoxysilane(DTMS)를 용해시켜 5 vol.%의 혼합용액을 만든 뒤, 35℃ 환경에서 48시간 전가수분해하여 졸-겔(sol-gel) 용액을 제조하였다. 완성된 용액에 폴리피롤이 증착된 면직물을 침지하여 200초간 유지한 후, 50psi(4bar) 압력과 15rpm 속도의 롤러에 통과시켜 초과 흡수된 용액을 제거하였다. 이 후 100℃ 오븐에서 1시간 동안 큐어링(curing)하여 완성하였다.

본 연구에서 전도성 섬유복합체를 제조하기 위하여 진행한 폴리피롤의 증착과 표면소수화 가공 과정은 Figure 20과 같으며, 완성된 시료는 산화제의 혼합비율 및 가공 방식에 따라 Table 5와 같이 명명하였다.

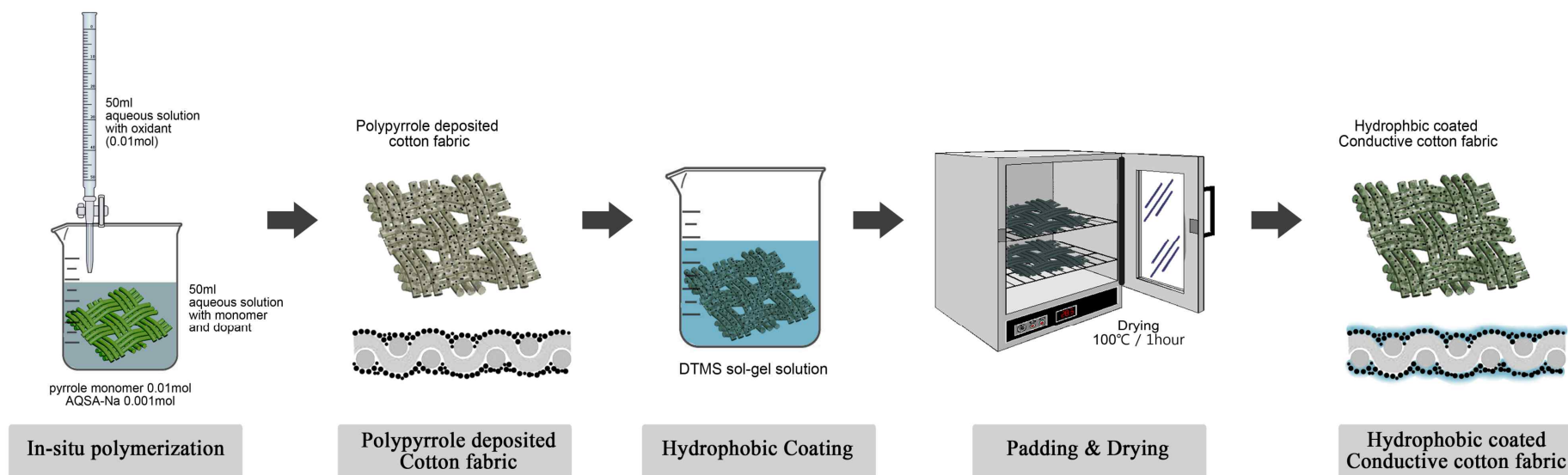


Figure 20. Scheme of the experimental process.

**Table 5.** Sample codes and description of the process

	Oxidant mole ratio		Treatments
	APS	FeCl <sub>3</sub>	
UC	0	0	Un-treating (pristine cotton)
HC	0	0	Hydrophobic coating
A100_P	100	0	Polypyrrole deposition
A100_H	100	0	Polypyrrole deposition + Hydrophobic coating
AF72_P	75	25	Polypyrrole deposition
AF72_H	75	25	Polypyrrole deposition + Hydrophobic coating
AF55_P	50	50	Polypyrrole deposition
AF55_H	50	50	Polypyrrole deposition + Hydrophobic coating
AF27_P	25	75	Polypyrrole deposition
AF27_H	25	75	Polypyrrole deposition + Hydrophobic coating
F100_P	0	100	Polypyrrole deposition
F100_H	0	100	Polypyrrole deposition + Hydrophobic coating

### 3. 시료 특성 분석 및 평가

#### 3.1. 표면형태 및 화학적 특성

##### 3.1.1. 표면특성

폴리피롤의 현장중합 후 면직물 표면의 외관을 관찰하기 위하여 전계 방출 주사전자 현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하였다. 또한 시료 표면에 전자가 누적되는 charge-up 현상을 방지하기 위하여 표면을 관찰하기 전, 백금 코팅기(Sputter Coater, EM ACE200, Leica, Austria)를 사용하여 진공상태에서 100초 간 시료를 코팅하여 전처리하였다.

##### 3.1.2. 직물에 증착된 폴리피롤 입도 특성

면직물 표면에 현장중합으로 인하여 형성된 폴리피롤 입자의 지름은 전계 방출 주사전자 현미경으로 취득한 이미지를 이용하여 분석하였다.

산화제 조건에 따라 중합된 폴리피롤 증착 면직물의 표면을 30,000~70,000배 배율로 서로 다른 위치에서 촬영하여 5개의 이미지를 취득하였으며, 표면에 분포되어 있는 폴리피롤 입자 중 응집되지 않고 독립적으로 떨어져 있으면서 대표성을 띤다고 판단되는 단독 입자의 지름을 Image J 프로그램을 이용하여 측정하였다. 이 때 폴리피롤 구형에서 가장 긴 쪽을 기준으로 지름을 측정하였으며, 최종 입도 값은 총 50개의 결과를 평균하여 표시하였다.

### 3.1.3. Add-on

폴리피롤의 증착과 소수화가공에 따른 면직물의 중량변화를 통하여 add-on ratio를 계산하였다. 시료 크기는 7cm×7cm로 재단하였고, 같은 가공조건으로 처리한 시료는 20℃, 65% RH 환경에서 24시간 컨디셔닝 한 후 무게를 측정하였으며, 최종 10개의 무게를 평균하였다.

가공에 따른 add-on ratio(%)는 식 (1)와 같이 계산하였다.

$$Add-on\ ratio(\%) = \frac{(W_a - W_b)}{W_b} \times 100 \quad (1)$$

이 때,  $W_b$ 는 폴리피롤 증착, 혹은 소수화 가공 전 시료의 무게이며,  $W_a$ 는 폴리피롤 증착, 혹은 소수화 가공 후 시료의 무게이다.

### 3.1.4. 폴리피롤 분말의 화학적 구조

산화제의 혼합조건에 따른 폴리피롤의 화학적 구조를 분석하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다.

측정을 위하여 중합된 폴리피롤 분산 용액을 원심분리하고 증류수로 수세, 100℃에서 건조하여 폴리피롤 분말을 제작하였다. 추출된 분말은 KBr 분말과 섞어 1% 농도의 혼합물을 만들고 15~20 psi의 압력을 가함으로써 펠렛(pellet)으로 만들었다.

분석은 적외선 분광장치 FT-IR spectrometer(Nicolet 6700, Thermo scientific, USA)를 사용하였으며, 분석조건은 주사수 32, 해상도 8, 측정 범위 4000~650<sup>-1</sup>cm이다.

### 3.1.5. 폴리피롤 증착 직물의 화학적 성분

폴리피롤이 증착되고, 소수화 코팅한 시료의 화학적 특성 및 결합상태를 살펴보기 위하여 XPS(X-ray Photoemission Spectroscopy) 분석을 실시하였다.

XPS분석을 위하여 활용한 ESCA(Electron spectroscopy for chemical analysis, SIGMA PROBE, VG, UK)는 시료 표면에 특정 X-선을 입사하여 방출하는 광전자의 에너지를 측정함으로써 시료표면의 조성과 화학적 결합상태를 확인할 수 있는 장비이다. 분석 시,  $5 \times 10^{-10}$  mbar 이하의 초진공(UHV : ultra high vacuum)을 유지하였으며, X-선원은 micro-focused monochromator source type으로 Al-K $\alpha$ 를 사용하여 0~1,000eV 범위에서 측정하였다.



## 3.2. 전도성 및 발열성능 평가

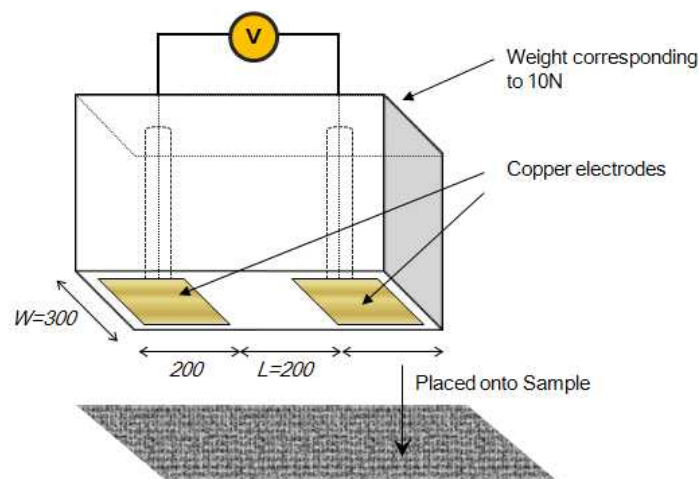
### 3.2.1. 표면저항

전도성 고분자 섬유복합체의 전도성 측정은 AATCC 76-1995에 따라 DC Milliohm Meter(GOM-804, GW INSTEK, Taiwan)를 사용하여 표면저항(surface resistivity)을 측정하였다.

Figure 21과 같이 측정용 단자는 20mm×30mm 크기의 구리판이며, 단자 2개를 샘플 위에 20mm 간격으로 놓은 뒤 1kg의 추를 이용해 10N의 하중을 수직으로 가하여 저항값을 측정한 후 식 (2)에 의하여 표면저항을 계산한다.

$$R = R_s \left( \frac{d}{w} \right) \quad (2)$$

이 때  $R$ 은 측정된 저항값( $\Omega$ )이며,  $R_s$ 는 표면저항( $\Omega/\square$ ),  $d$ 는 두 단자 사이의 거리,  $w$ 는 각 단자의 폭이다. 최종 표면저항값은 샘플의 각각 다른 위치에서 5회 측정한 후 평균하여 나타내었다.



**Figure 21.** Method for surface resistivity measurements of textiles according to AATCC 76-1995[60].

### 3.2.2. 전기발열 특성

전도성 고분자의 저항열에 의한 발열특성을 알아보기 위하여 열화상 카메라(Thermal Imaging Camera, C2, FLIR, USA)를 통해 인가전압 및 시간에 따른 표면온도를 관찰하였다.

폴리피롤 증착 및 소수화 코팅이 완료된 시료를 5cm×3cm 크기로 자른 뒤 시료 양쪽에 집게전선을 연결하여 전압을 인가한 후, 시료로부터 수직으로 열화상카메라를 위치시켜 시간에 따른 표면 온도변화를 관찰하였다. 이 때 환경온에 따른 영향력을 상쇄시키기 위하여 동일한 환경조건에서 1세트의 실험을 순차적으로 진행하였으며, 평균 실내온은 22℃였다.

인가전압은 사용성과 휴대성을 위하여 알카라인 건전지(Duracel®, LR14 & 6LF22) 3V, 6V, 9V로 한정하였으며, 1분마다 촬영하여 총 10분간 표면온도의 열화상 이미지를 취득하였다. 3V와 6V 조건은 1.5V 건전지(Duracel®, LR14)를 직렬로 연결하여 실험하였고, 9V는 9V건전지(Duracel®, 6LF22)로 진행하였다.

최종 표면온도는 3번의 반복실험을 통하여 획득한 표면온도를 평균하여 나타내었고, 이미지는 3번 실험 결과 중 가장 대표적인 이미지 1개를 선택하였다.



Figure 22. Image of the thermal imaging camera.

### 3.2.3. 발열 지속 시간


일정량의 전력으로 발열성이 얼마나 오래 유지되는지를 파악하기 위하여 발열의 지속 시간을 측정하였다.

전기발열 평가방법과 동일하게 5cm×3cm 크기로 자른 시료 양 쪽에 집게 전선을 연결하여 전압을 인가한 후, 시료에서 수직방향으로 열화상 카메라(Thermal Imaging Camera, C2, FLIR, USA)를 설치하여 표면 온도변화를 관찰하였다.

인가전압은 알카라인 건전지(Duracel<sup>®</sup>, 6LF22) 9V로 고정하였고 해당 정보는 Table 6과 같다. 전압을 인가한 후 1시간마다 열화상 카메라를 통해 표면온도를 측정하였으며, 최종적으로 시료의 표면온도가 상온과 동일해질 때까지 측정을 지속하였다.

최종적인 발열 지속 시간은 3번의 반복실험을 통하여 얻어진 표면온도와 시간을 평균하여 나타내었다.

**Table 6.** Characteristics of battery

Type	Alkaline	
Material	Aluminium	
Weight	44g	
Size	48.5×26.2×17mm	
Voltage	9V	
Current capacity	580mA	
Manufacturers	GPI International Ltd.	

### 3.3. 초소수성 평가

#### 3.3.1. 정적 접촉각 (Water contact angle)

미처리 면직물과 폴리피롤 증착 직물, 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅된 직물의 표면 젖음성 변화를 관찰하기 위하여 접촉각 측정 장치 (Theta Lite Optical Tensiometer, KSV Instruments, Finland)를 통해 정적 접촉각을 측정하였다.

이를 위하여 슬라이드 글라스 위에 시료를 고정시킨 후, 시료로부터 수직방향으로 1cm 높이에서  $3.3 \pm 0.3 \mu\text{l}$ 의 물방울을 표면에 떨어뜨려 1초 내의 접촉각을 측정하였다.

최종 정적접촉각은 측정위치를 서로 달리하여 10회 반복 측정한 후 평균하여 나타내었다.



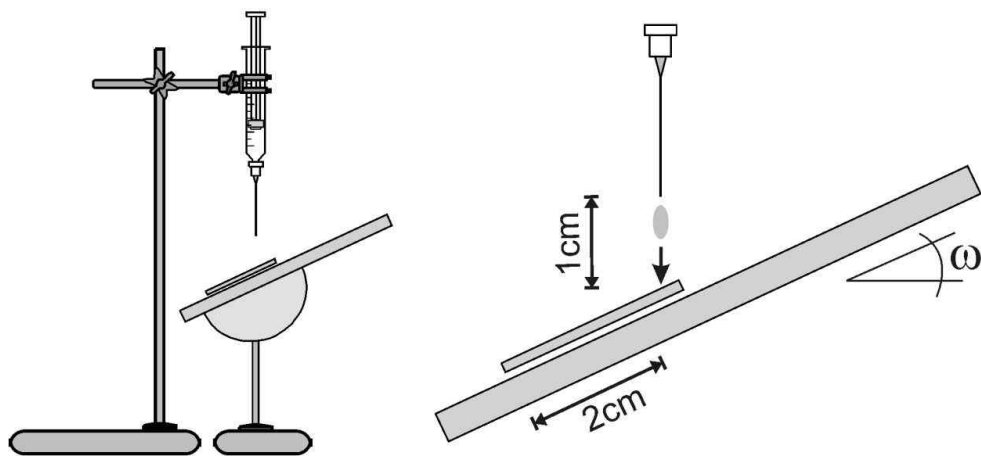
Figure 23. Image of the water contact angle analyser.

### 3.3.2. Shedding angle

Shedding angle은 정적 접촉각으로 판단하기 어려운 초소수성 표면이나 물방울과 시료의 contact line을 확인하기 힘든 경우, 정적 접촉각의 한계를 보완할 수 있는 동적 접촉각 측정방법으로 Zimmerman[59]에 의하여 제안되었다.

본 연구에서도 폴리피롤의 증착조건에 따른 젖음성 및 self-cleaning 특성을 보다 정확하게 판단하기 위하여 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅 시료의 shedding angle을 측정하였다.

Shedding angle은 Zimmerman이 제안한 방식에 따라 각도 조절이 가능한 cradle 위에서 측정 판을  $0.5^\circ$ 씩 기울여 가면서 시료로부터 1cm 높이에서  $12.5 \pm 0.2 \mu\text{l}$ 의 물방울을 떨어뜨린 후 물방울이 2cm 굴러 떨어지기 시작하는 각도로 정하였으며, 최종 값은 측정 위치를 서로 달리하여 5회 반복 측정한 후 평균하였다.



**Figure 24.** Experimental setting of shedding angle measurements.

### 3.3.3. Self-cleaning 특성

초소수성 표면의 자가 세정 효과(self-cleaning)을 확인하기 위하여, Park 등[54]이 제안한 방법에 따라 roll-off 되는 물방울에 의한 고체 입자의 제거과정을 모사하였다.

Self-cleaning 특성 평가는 전도성과 발열성능이 우수했던 AF55, AF27, F100 시료 3가지에 대하여 실시하였으며, 고체입자는 육안 확인이 용이하고 친수성을 띄는 silicon carbide로 선정하였다.

고체 입자를 마스크 필터를 sieve로 하여 시료 표면에 골고루 뿌린 후, 시료를 5°, 7°, 10°로 기울인 판에 놓고 시료로부터 1cm 수직 높이에서  $12.5 \pm 0.2 \mu\text{l}$ 의 물방울을 떨어뜨려 물방울이 roll-off 되면서 고체 입자가 함께 제거되는지를 확인하였다. Shedding angle 측정법과 같이 roll-off되는 물방울이 2cm 이상 굴러 떨어지면 자가 세정 효과가 일어났다고 판단하였다.

### 3.4. 물리적 성질평가

#### 3.4.1. 인장강도

폴리피롤 증착 및 소수화 가공에 따른 면직물의 물성변화를 관찰하기 위하여 ASTM D 5035 스트립 법에 의한 인장강도 변화를 측정하였다.

시료는 경사방향으로 폭 2.5cm, 길이 15.0cm로 준비하였으며, 클램프 간격은 7.6cm, 하중 1kN, 인장속도 10cm/min으로 설정하여 만능재료시험기(Universal testing machine, Instron-5543, Instron, USA)를 통해 측정하였다.

모든 시료는 측정하기 전 20℃, 65% RH 환경에서 컨디셔닝 한 후, 각기 다른 부분을 절취하여 5회 반복 측정한 후 평균하였다.

#### 3.4.2. 강연성

강연성은 뻣뻣함과 부드러움의 정도를 나타내는 것으로 드레이프성, 촉감 및 외관에 영향을 미치기 때문에, 의류소재로 중요한 특성 중 하나이다[70].

본 연구에서는 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅에 따른 면직물의 강연성 변화를 알아보기 위하여 KS L ISO 4606 : 2013 고정 각도 굴곡시험기에 의한 측정방법에 의거하여 시료의 강경도를 평가하였다.

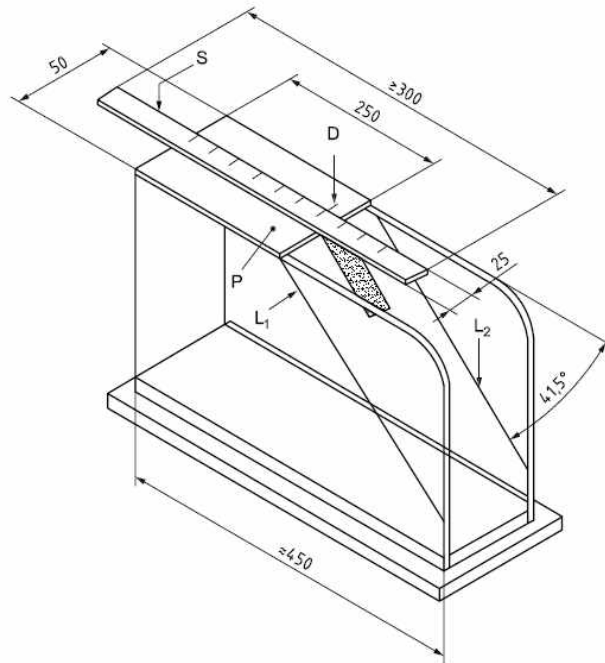
측정을 위하여 시료는 경사방향으로 폭 2.5cm, 길이 15.0cm로 하여 서로 다른 위치에서 총 5개의 시편을 준비하였다.

Figure 25와 같이 41.5°의 경사를 가진 수평대 위에 측정하고자 하는 시료의 앞 끝이 수평대 끝에 오도록 놓은 뒤, 시험편을 살며시 밀어 그 끝이 경사면에 닿을 때까지 밀려나가 시료의 길이를 mm 단위로 읽는다. 이를 통해 획득한 시험편의 길이를 사용하여 식 (3)와 같이 관성 휨 강성( $G$ )를 계산하였다.

$$G = 9.81\rho_A\left(\frac{l}{2}\right)^3 \quad (3)$$

이 때,  $\rho_A$ 는 시험편의 단위 면적당 질량( $\text{g}/\text{m}^2$ )이고,  $l$ 은 밀려나간 시험편의 길이(m),  $G$ 는 시험편의 관성 휨 강성( $\text{mN} \cdot \text{m}$ )이다.

최종 시료의 강경도는 총 5회 반복실험의 결과를 평균하여 나타내었다.



**Figure 25.** Fixed-angle flexometer for determination of stiffness.



### 3.5. 내구성평가

#### 3.5.1. 산화내구성

폴리피롤은 대기 안정성이 우수한 전도성 고분자 중 하나이지만, 장시간 공기에 노출되었을 경우, 산소와의 상호작용에 의하여 폴리피롤의  $\pi$ -컨쥬게이트 길이가 감소하면서 결과적으로 전도성의 감소를 야기한다 [15, 21, 71].

면섬유에 증착된 폴리피롤의 공기노출에 따른 전도성 변화와 소수성 코팅에 의한 영향을 알아보기 위하여 산화내구성 평가를 진행하였다. 실험은 최적조건으로 선정된 AF27과 F100에 대하여 실시하였으며, 실험을 위하여 각 산화제 비율에 따라 폴리피롤 증착만 한 조건과 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅을 모두 처리한 조건으로 구분하여 각각 3개의 시편을 준비하였다.

준비된 시료를 실내에 20주간 방치하여 공기에 노출시켰으며, 2주 간격으로 표면저항을 측정하여, 시간 흐름에 따른 전도성의 변화를 식 (4)에 따라 계산하였다.

$$\Delta R_s / R_{s_0} (\%) = \{(R_s - R_{s_0}) / R_{s_0}\} \times 100 \quad (4)$$

이 때,  $R_{s_0}$ 는 각 조건으로 준비된 시료로부터 측정한 최초의 표면저항 값이며,  $R_s$ 는 실온에 방치한 후 2주 간격으로 측정한 표면저항 값이다.

### 3.5.2. 마찰내구성

소수화 코팅에 따른 폴리피롤 전도층의 내구성을 확인하기 위하여 ASTM D3359을 응용한 테이프 테스트를 진행하였다.

실험을 위하여 최적조건으로 선정된 AF27과 F100 2가지 시료를 폴리피롤 증착만 한 조건과 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅을 모두 처리한 조건으로 구분하여 각각 3개의 시편을 준비하였다.

준비된 시료 표면에 폭이 101mm인 roll tape cleaner (3M, Scotch-Brite™ Tape cleaner)를 밀착 시키고, 왼쪽에서 오른쪽방향으로 수직방향으로 힘을 주어 굴리면서 테이프를 시료에 붙였다가 떼어낸다. 왼쪽에서 오른쪽으로 굴러가는 것을 1회로 간주하여 총 30회 반복하고, 5회마다 표면저항과 접촉각, shedding angle을 측정하였다.

최종적으로 반복 마찰에 따른 시료의 표면저항과 접촉각의 결과는 총 3회 반복 실험으로 획득한 값을 평균하여 나타내었다.

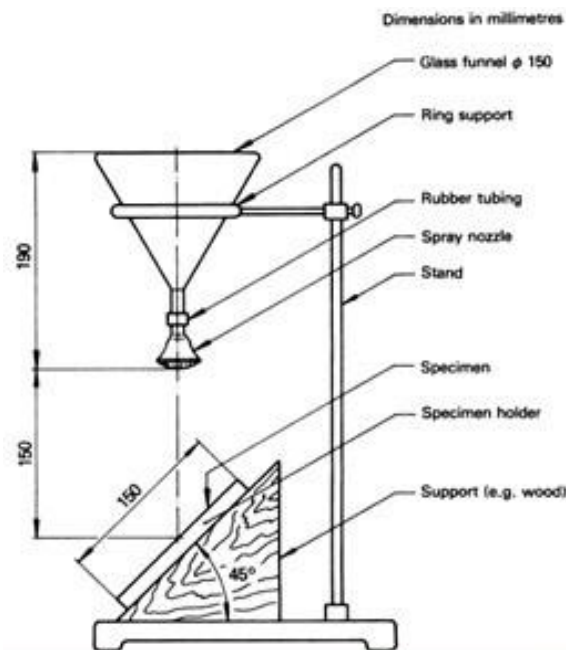
### 3.5.3. 수분노출에 따른 표면저항

수분 또한 산소와 마찬가지로 폴리피롤의 고분자 사슬에 침투하여  $\pi$ -컨쥬게이션 구조를 절단함으로써 전도성 상실을 유발한다[21, 71]. 따라서 면섬유에 증착된 폴리피롤의 반복적인 수분 노출에 따른 전도성 변화와 소수성 코팅에 의한 영향을 살펴보기 위하여 수분노출에 따른 표면저항을 측정하여 비교하였다.

실험을 위하여 최적조건으로 선정된 AF27과 F100 2가지 시료를 폴리피롤 증착한 한 조건과 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅을 모두 처리한 조건으로 구분하여 각각 3개의 시편을 준비하였다.

실험은 self-cleaning 환경과 유사한 AATCC 22 스프레이 시험법에 기초하여 진행하였다. 나일론 직물이 끼워진 수틀 정 가운데 시료를 고정 한 후, Figure 26과 같이 시료의 중심이 노즐 중심 바로 밑에 오도록 플럭 위에 설치한다. 이 때 깔때기 위부터 노즐까지의 거리는 19cm, 노즐 밑에서 시료 중심까지의 거리는 약 15cm 이다. 증류수 250ml를 깔때기에 부어서 25~30초 시료에 뿌려지도록 한 후, 물이 완전히 뿌려지면 시료를 떼 내어 물방울을 털고, 30분간 자연 건조한다.

수분에 따른 전도성 향상효과를 고려하여, 시료 내 수분율을 동일한 수준으로 조절하고자 초기 표면저항은 스프레이 시험을 1회 실시 한 후 30분 건조시킨 시료의 표면저항을 기준으로 선정 하였으며, 총 20회 스프레이 시험을 반복하고 5회마다 표면저항을 측정하여, 반복적인 수분 노출에 따른 전도성의 변화를 관찰하였다.



**Figure 26.** Spray tester for water repellency.

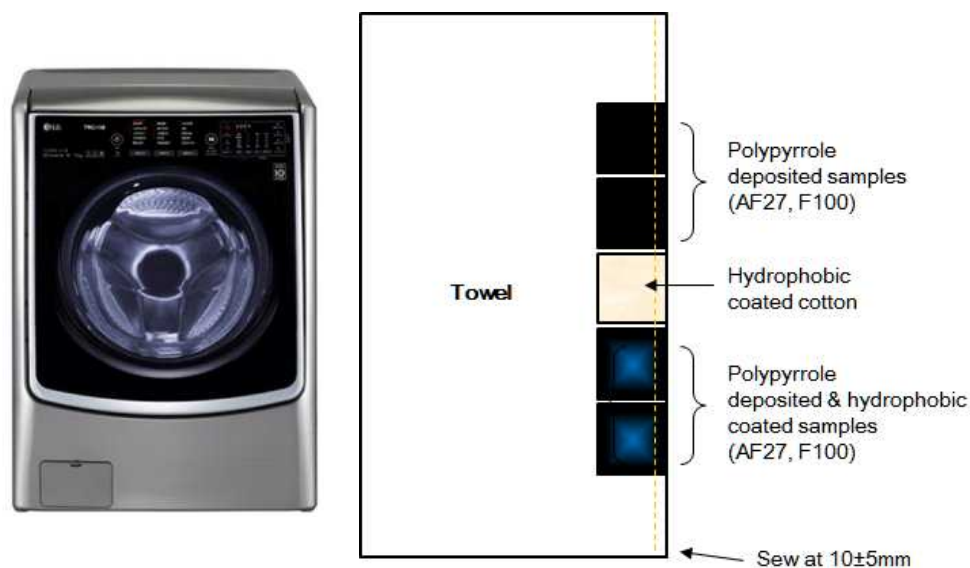
#### 3.5.4. 세탁내구성

폴리피롤 증착 및 소수화 코팅에 따른 시료의 세탁내구성을 평가하고자, 가정용 드럼세탁기(Tromm<sup>®</sup>, FH21VB1, LG)를 이용하여 표준코스로 반복 세탁한 후, 표면저항 및 접촉각을 측정하였다.

세탁은 IEC 60456(5th edition) 규격[72]에 따라 세탁 부하량의 25%에 맞춰 시트 2장, 필로케이스 4장, 타월 5장으로 더미를 준비하였고, 그 중 타월 1장에 7×7cm 크기의 시료를 Figure 27과 같이 타월의 가장자리로부터 약 1.5cm 떨어진 곳에 박음질하여 부착하였다.

설정된 세탁의 표준코스는 세탁-헹굼(2회)-탈수의 과정을 거쳐 총 59분 동안 냉수에서 진행하였으며, 세제를 넣었을 경우와 넣지 않았을 경우를 각각 구분하였다. 이 때 사용한 세제는 IEC 60456(5th edition)에서 표준 실험세제로 명시된 IEC reference detergent A\*세제를 사용하였으며, 세제의 조성은 Table 7과 같다. IEC reference detergent A\*는 효소프릴과 거품방지제인 SIK를 함유한 기본 파우더와 표백제인 sodium perborate tetrahydrate, 그리고 표백활성화제인 bleach activator tetra-acetylenediamine(TAED)의 3가지로 구분되어 있다. 따라서 각 성분을 IEC 60456(5th edition) 규격에 따라 위에 명시된 순서대로 77% : 20% : 3%의 비율로 혼합하여 사용하였으며, 총 세제의 양은 36g + 5.3g/kg으로 계산하여 51.9g을 사용하였다. 실험 전 정량의 세제를 1L의 물에 최대한 용해시킨 후 세제 투입구를 통하여 세제를 공급하였다.

실험은 전도성 및 발열성능이 우수했던 AF27과 F100 2가지 조건에 대하여 실시하였다. 표준세탁 실시 후 실온에서 편평한 테이블 위에 flat dry로 30분간 자연건조 시킨 다음 표면저항과 접촉각을 측정하였으며, 3회 반복 세탁에 따른 표면저항 및 표면젖음성의 변화를 평가하였다.



**Figure 27.** The image of a drum washing machine and attached samples on towel.

**Table 7.** Ingredients of IEC reference detergent A\*[72]

Ingredient	%
Linear sodium alkyl benzene sulfonate	8.8
Ethoxylated fatty alcohol	4.7
Sodium soap (tallow soap)	3.2
Foam inhibitor concentrate (12% silicon on inorganic carrier)	3.9
Sodium aluminum silicate zeolite 4A (80% active substance)	28.3
Sodium carbonate	11.6
Sodium salt of a copolymer from acrylic and maleic acid	2.4
Sodium silicate ( $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}=3.3\text{:}1$ )	3.0
Carboxymethylcellulose	1.2
Phosphonate (DEQUEST 2066, 25% active acid)	2.8
Optical whitener for cotton (sillbene type)	0.2
Sodium sulfate	6.5
Protease (Savinase 8.0)	0.4
Sodium perborate tetrahydrate (active oxygen 10.0%–10.4%)	20.0
Tetra-acetythylenediamine (active content 90.0%–94.0%)	3.0

### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. 폴리피롤 증착 직물의 산화제 혼합비율에 따른 변화

##### 1.1. 표면형태 및 화학적 성분

###### 1.1.1. 폴리피롤 증착 직물의 외관 분석

화학적 산화 중합 반응으로 폴리피롤이 형성된 면섬유는 미처리 면섬유에 비하여 실험 종료 후 Figure 28과 같이 색상이 완전히 검게 변하면서 폴리피롤이 성공적으로 증착되었음을 육안으로 확인할 수 있었다. APS와  $\text{FeCl}_3$ 의 단독산화제 혹은 물 비율 75:25, 50:50, 25:75로 혼합한 혼합산화제를 사용하여 면직물 표면에 폴리피롤을 증착한 후, 소수화 코팅한 시료의 표면형태는 SEM을 통하여 관찰하였으며, 그 결과는 Figure 29와 같다.

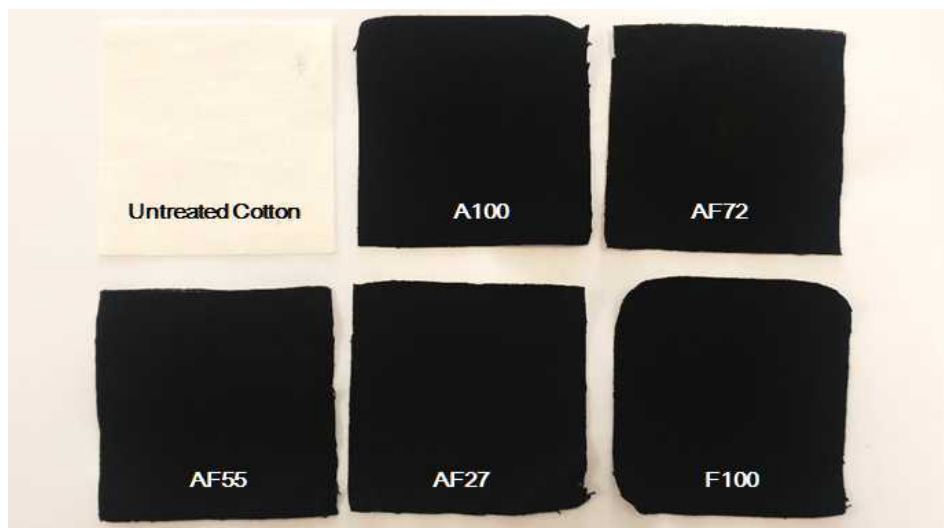
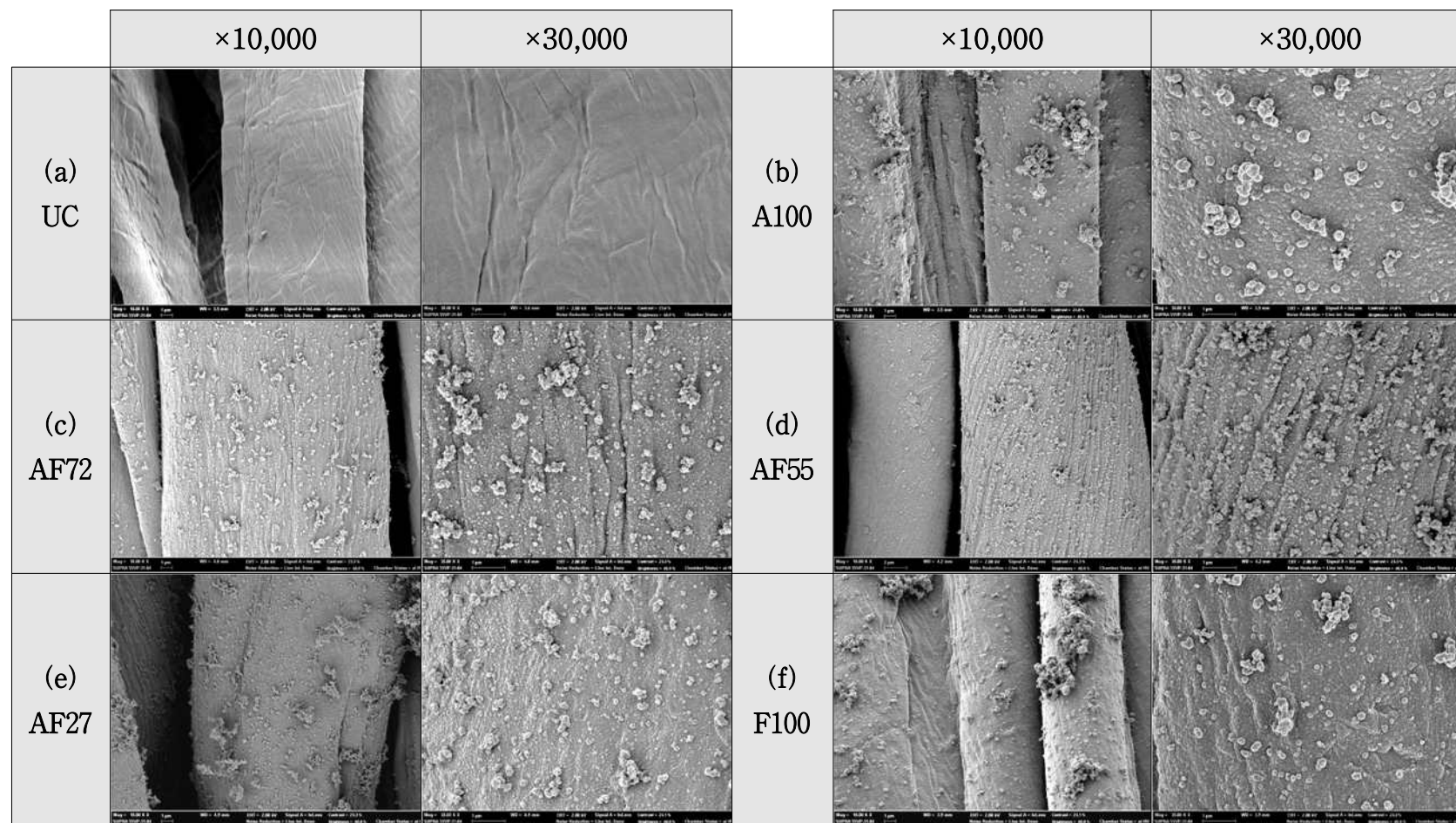


Figure 28. The image of polypyrrole deposited cotton samples.

미처리 면섬유의 표면은 Figure 29. (a)와 같이 면섬유 특유의 피브릴 구조를 보이고 있었으며, 표면이 비교적 매끈한 모습이었다. 반면 폴리피롤 증착 시료는 파우더 형태의 폴리피롤이 형성되면서 섬유 표면이 모두 폴리피롤 입자로 뒤덮여 있었다. 이는 면섬유를 피롤 단량체 분산액에 20분간 침지하여 피롤 단량체가 면섬유 내부로 충분히 흡수될 수 있도록 하였고, 산화제가 투입되면서 면섬유 내부로 퍼져있던 피롤이 산화제와 반응하여 고분자를 형성함으로써 섬유 표면을 완전히 뒤덮은 것으로 판단된다. Liu 등[19]의 연구에 따르면 반응하는 피롤 단량체와 도판트, 그리고 산화제는 중합 시스템 내에서 분산 상태로 존재하기 때문에 폴리피롤과 면섬유의 분자 간 결합은 주로 반데르발스 인력과 수소결합에 의하여 상호작용한다고 설명하였다.

Image J 프로그램을 통하여 면섬유 표면에 독립적으로 분포하고 있는 폴리피롤 입자 중 대표성을 띄는 단독 입자의 지름을 측정하고 평균한 결과, A100은  $254 \pm 71 \text{nm}$ , AF72는  $77 \pm 10 \text{nm}$ , AF55는  $86 \pm 14 \text{nm}$ , AF27은  $81 \pm 11 \text{nm}$ , F100은  $167 \pm 27 \text{nm}$ 를 보여 산화제에 따른 차이를 나타냈다.

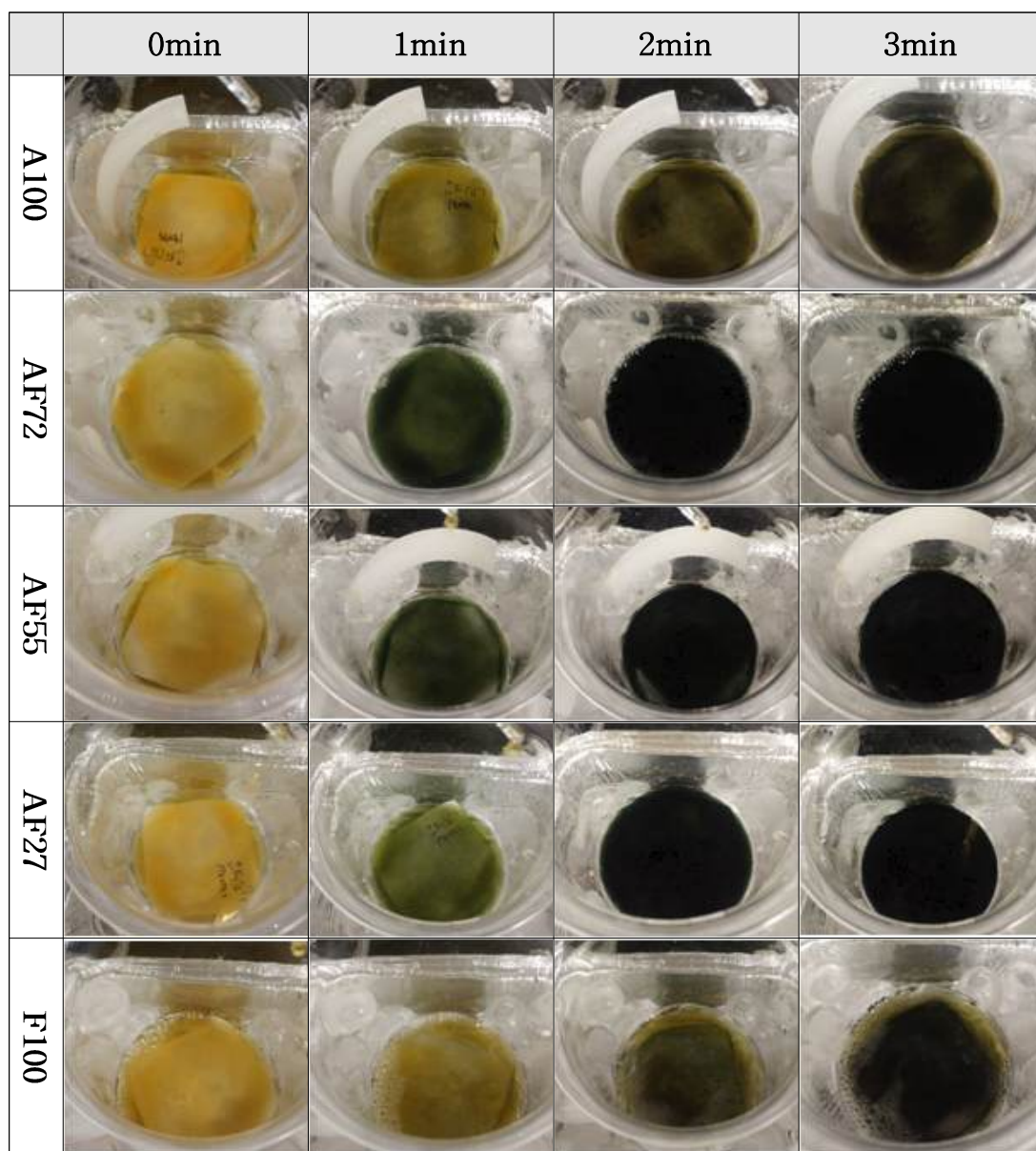
단독산화제를 사용했던 A100과 F100의 경우, 최종적으로 형성된 폴리피롤 입자의 크기 차이는 두 산화제 간의 산화환원전위에 따른 결과로 사료된다. APS의 산화환원전위는 1.94V로  $\text{FeCl}_3$ 보다 높아 산화속도가 빠르다[22]. 빠른 산화속도는 폴리피롤의 핵생성 속도를 높이며, 그 결과 1차 핵생성 과정에서 준안정상태의 입자가 형성된다. 준안정상태의 입자들은 보다 안정한 상태를 유지하기 위하여 2차 핵생성을 통해 서로 응집하게 되고 결과적으로는 보다 큰 입자가 형성된다. 반면 산화환원전위가 낮으면 핵의 생성 속도 또한 느리기 때문에 섬유에 흡수된 피롤 단량체와 산화제가 안정적으로 반응하면서 1차 핵생성으로도 안정한 상태의 고분자가 만들어진다고[39].



**Figure 29.** FE-SEM images of the polypyrrole deposited and hydrophobic coated cotton fabrics.



반면 혼합산화제의 경우에는 단독산화제와는 다른 거동을 보였다. Figure 30은 각 산화제 처리 조건에서 면섬유가 침지된 피롤 단량체 분산용액에 산화제를 투입한 후 3분간의 변화를 촬영한 이미지이다.

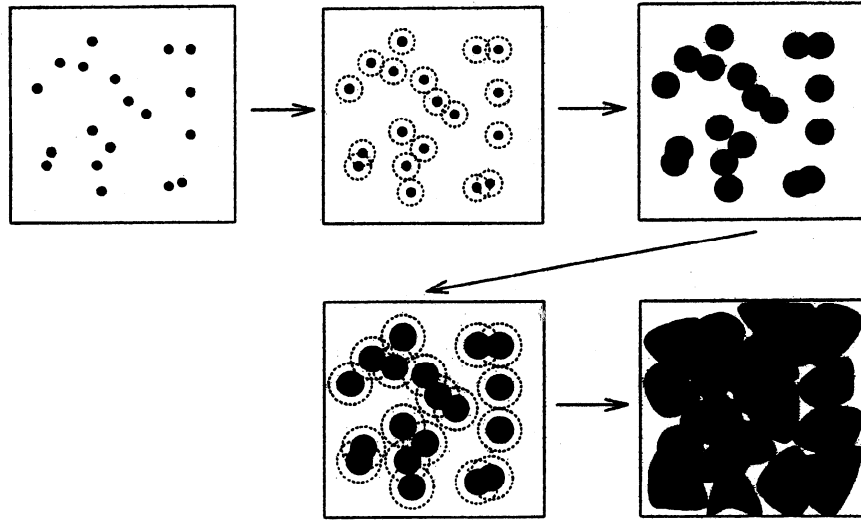


**Figure 30.** Images of pyrrole polymerization process according to the time after oxidants are inserted.

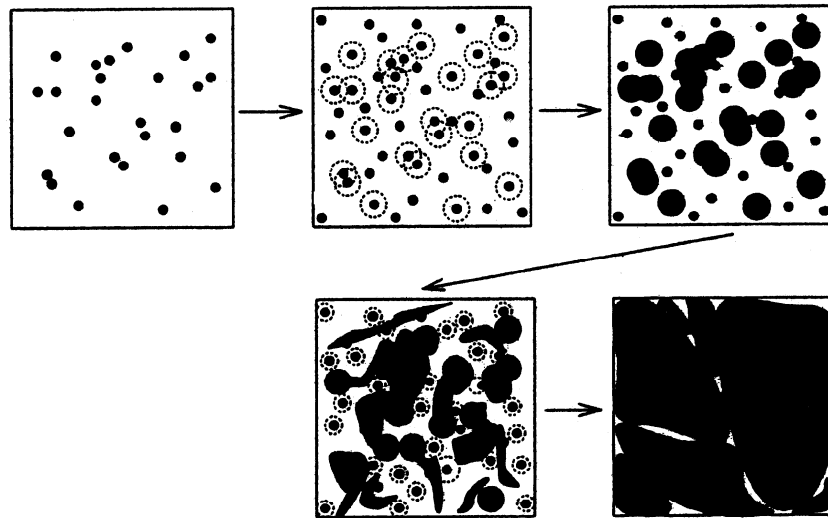
Figure 30에서 A100과 F100의 사진은 산화제 투입 후 면섬유가 검게 변하면서 용액의 색상이 비교적 투명하여 용액 안의 시료가 보이는데 반해, AF72, AF55 및 AF27은 산화제 투입 후 1분 내에 용액부터 색상이 짙은 녹색으로 변하고 3분 후에는 완전하게 짙은 검은색을 띠는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 단독산화제의 경우, 폴리피롤 생성이 면섬유에서 시작되어 용액 방향으로 확산되는 반면, 혼합산화제는 용액에서부터 면섬유 방향으로 폴리피롤이 형성됨을 확인할 수 있다.

일반적으로 고분자의 핵생성 및 성장의 메커니즘은 2가지로 설명된다. 핵생성은 즉각적 핵생성(instantaneous nucleation) 및 지속적 핵생성(progressive nucleation)으로, 핵의 성장은 2차원(2-dimensional) 성장 및 3차원(3-dimensional) 성장으로 구분된다[73-74]. Figure 31과 같이 즉각적인 핵생성은 새로운 핵의 생성 없이 일정한 수의 핵이 기질에 흡수된 바로 그 위치에서 핵을 성장시키는 형태를 말한다. 따라서 핵의 지름이 크고 표면의 형태는 불균일하다. 반면 지속적인 핵생성은 흡수된 기질 표면에서 핵이 생성될 뿐만 아니라 보다 작은 형태의 새로운 핵을 생성하는 형태로 즉각적인 핵생성에 비하여 나노 돌기가 작고 균일하게 분포하여 표면은 편평해진다.

이와 같은 이론을 바탕으로 Bing 등[73]은 폴리피롤의 핵생성과 성장의 메커니즘을 2가지로 제안하였다. 하나는 즉각적 핵생성 및 2차원 성장이며, 다른 하나는 지속적 핵생성 및 3차원 성장이다. 즉각적 핵생성 및 2차원 성장에서 피롤 모노머는 기질로 흡수되며 즉각적인 핵생성을 통하여 올리고머를 형성하게 된다. 형성된 올리고머는 2차원 방향으로 확산되며 폴리피롤 레이어를 형성한다. 반면 지속적 핵생성 및 3차원 성장 과정에서는 기질에 흡수되었던 피롤 모노머가 핵을 생성하는 대신 용액상태에서 올리고머를 형성하게 되고, 그 후 기질 표면과 연속적으로



(a)



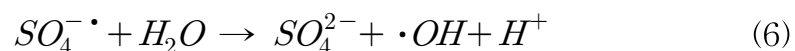
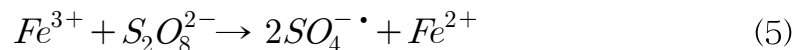
(b)

**Figure 31.** The diagram of nucleation processes : (a) instantaneous and (b) progressive[73].

반응하면서 3차원 방향으로 핵이 성장한다. 본 과정으로 폴리피롤 모노레이어가 형성된 이후에는 폴리피롤 레이어가 중첩되면서 수직방향으로 핵이 생성되는 지속적인 3차원 성장단계가 진행된다.

따라서 상기 이론에 비추어 볼 때, 산화제에 따른 폴리피롤 형성과정 및 입자 크기의 차이는 단독산화제와 혼합산화제로 인한 폴리피롤 중합 반응의 핵생성 및 성장 메커니즘이 다르기 때문으로 추정된다. Figure 32. (a)와 같이 단독산화제의 경우, 즉각적인 핵생성 및 2차원의 성장과정을 통하여 피롤 단량체가 흡수된 면섬유 표면에서 핵이 즉각적으로 생성되어, 2차원 방향으로 핵 성장이 이루어지면서 면섬유 표면을 완전히 뒤덮은 반면, 혼합산화제를 활용한 중합방법은 Figure 32의 (b)에서처럼 피롤 단량체가 용액 내에서 핵을 생성한 후 면섬유 표면으로 확산되면서 3차원 방향의 핵 성장을 유발한 것으로 보인다.

폴리피롤 중합방식에 따라 차이는 있지만, Bing 등[73]은 산화제의 산화력, 열처리 유무, 중합 온도 등과 같은 요소에 따라 핵생성의 메커니즘이 달라지며, 반응성이 커질수록 지속적인 핵생성과 3차원 방향의 핵 성장이 진행된다고 보고하였다. 본 연구에서 사용된 혼합산화제는 폴리피롤의 중합반응에 주로 사용되는 산화제인 APS와  $FeCl_3$ 를 3가지 조건으로 혼합한 것이다. 물에서 해리된  $Fe^{3+}$  이온은 촉매제로 APS는 산화제로 서로 반응하면서 식 (5), (6)과 같이 펜톤반응(fenton process)을 거쳐 반응성이 매우 좋은 히드록실 라디칼을 생성한다[75].



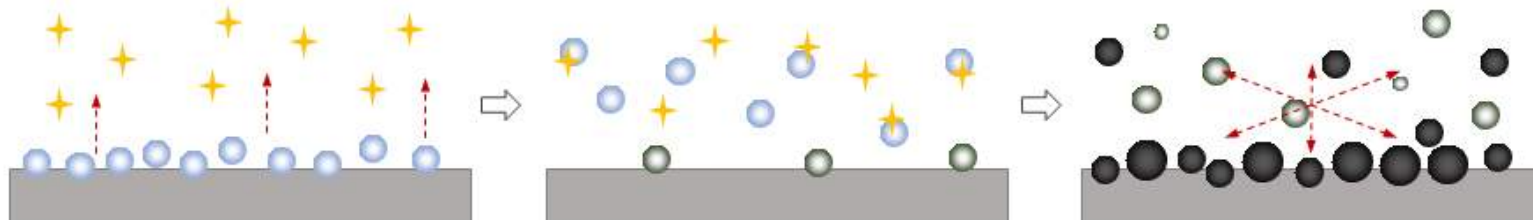
따라서 혼합산화제 조건에서는 히드록실 라디칼의 높은 산화력으로 반응성이 커짐에 따라 산화제가 면섬유 계면까지 도달하기도 전에 용액

내에 분산된 피롤 모노머와 반응하면서 지속적이고 3차원 방향의 핵생성 및 성장이 이루어 졌으며, 그 결과 균일하고 작은 크기의 폴리피롤 입자가 면섬유 표면에 형성된 것으로 풀이된다.

**(a) Single Oxidant (A100 & F100): Instantaneous nucleation & 2-dimensional growth**



**(b) Binary Oxidants (AF72, AF55, AF27): Progressive nucleation & 3-dimensional growth**



Pyrrole monomer
  Polypyrrole
  Oxidants
  Fabrics

**Figure 31.** The mechanism of polypyrrole deposition on cotton fabrics : (a) single oxidant (b) binary oxidants.

### 1.1.2. 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅에 따른 add-on

폴리피롤의 증착량과 소수화 코팅량을 측정하기 위하여 폴리피롤 중합 및 소수화 코팅 후 시료의 중량 변화를 통하여 add-on을 계산하였으며, 그 결과는 Table 8 및 Figure 33과 같다.

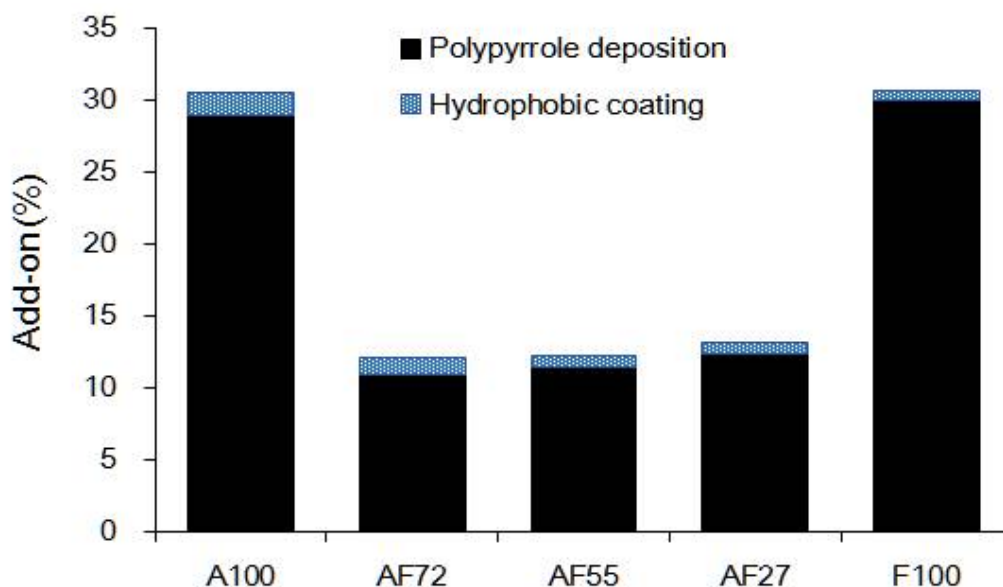
폴리피롤 증착에 따른 add-on은 단독산화제 조건인 A100과 F100이 각각  $28.9 \pm 5.0\%$ 와  $30.0 \pm 3.9\%$ 로 혼합산화제 조건 AF72  $10.9 \pm 3.8\%$ , AF55  $11.4 \pm 3.9\%$ , AF27  $12.3 \pm 2.8\%$  보다 월등히 높게 나타났다. 이는 앞서 언급했던 산화제에 따른 핵생성 및 성장의 메커니즘이 다르기 때문이다. 단독산화제는 면섬유 표면에서 피롤 단량체가 산화제와 반응하며 2차원 방향으로 면섬유 표면 및 내부로 확산되기 때문에 면섬유에 증착된 폴리피롤의 양이 많았던 반면, 혼합산화제는 용액 내에서 피롤 단량체가 산화제와 반응하며 핵을 생성한 다음 면섬유 표면으로 확산되는 3차원 방향의 핵 성장이 진행되기 때문에 단독산화제에 비해 상대적으로 폴리피롤의 증착량이 적었던 것으로 사료된다. 하지만 APS와  $\text{FeCl}_3$ 의 혼합비율에 따른 add-on 차이는 미미하게 나타남에 따라 혼합비율이 면섬유로의 폴리피롤 증착에는 유의한 영향을 미치지 않은 것으로 보인다.

반면 소수화 코팅의 경우, 전반적으로 add-on이 1% 내외로 값이 작게 나타났다. 면의 소수화 코팅은 DTMS의 실레인 그룹과 면섬유의 히드록실 그룹이 반응하여 실록산 결합( $\text{Si-O}$ )을 형성하면서 면섬유 표면에 소수성 층을 형성한다[76-77]. 그러나 피롤 중합에 의하여 면섬유의 셀룰로오스와 폴리피롤이 상호작용하며 섬유 표면에 증착되면서, DTMS와 반응할 수 있는 히드록실 그룹의 양이 감소함에 따라 소수화코팅이 화학적 결합 없이 물리적 결합에만 의존하여 코팅이 이루어지면서 코팅량이 작아져 이에 따른 중량변화가 상대적으로 크지 않았던 것으로 사료된다.

또한 산화제에 따른 코팅량을 비교해보면, APS의 비율이 감소할수록 소수화 코팅량이 감소하는 경향을 보였다.  $\text{FeCl}_3$ 와는 달리 APS에는  $\text{S}_2\text{O}_8$ 의 형태로 산소가 존재하며, 이는 폴리피롤의 중합반응에 참여하여 다량의 카르보닐 그룹을 형성한다[71]. 따라서 APS의 혼합비율이 증가할수록 DTMS와 반응할 수 있는 카르보닐 그룹이 증가함에 따라 화학적 결합이 이루어지면서 소수화 코팅에 따른 add-on이 다소 증가한 것으로 파악된다.

**Table 8.** Add-on (%) of the samples after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating

	A100	AF72	AF55	AF27	F100
Polypyrrole deposition (%)	28.9±5.0	10.9±3.8	11.4±3.9	12.3±2.8	30.0±3.9
Hydrophobic coating (%)	1.6±1.4	1.2±1.1	0.8±1.1	0.8±1.2	0.6±1.7
Total add-on (%)	30.9±2.6	12.3±2.4	12.3±1.6	13.2±1.3	30.8±1.9



**Figure 33.** Add-on (%) of the samples treated with various ratios of APS: $\text{FeCl}_3$ .



### 1.1.3. 산화제 혼합비율에 따른 폴리피롤 분말의 화학적 구조 분석

각 산화제 조건에 따라 형성된 폴리피롤의 구조를 확인하기 위하여, 중합 반응을 통해 얻어진 폴리피롤을 건조하여 분말을 만들었다. 분석을 위해 폴리피롤 분말을 이용하여 펠렛(pellet)을 제작하였으며, FT-IR 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 Figure 34에 나타내었다.

FT-IR 스펙트럼에서  $1550\text{cm}^{-1}$ 과  $1455\text{cm}^{-1}$ 는 피롤 고리에서의 C=C와 C-C 신축 진동 밴드를 나타내며,  $1295\text{cm}^{-1}$ 는 C-H 혹은 C-N 평면 내 변형 진동 밴드,  $966\text{cm}^{-1}$ ,  $791\text{cm}^{-1}$ ,  $673\text{cm}^{-1}$ 의 C-C 및 C-H 평면 외 고리 변형 진동 밴드가 나타남에 따라 전형적인 폴리피롤의 스펙트럼이 관찰되었다. 따라서 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 통하여 각 산화조건에 따라 폴리피롤 중합이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다[20, 24, 45, 71, 78-81].

폴리피롤의 방향족 고리 내 C=C와 C-C 신축진동에 대한 피크는  $1550\text{cm}^{-1} \sim 1455\text{cm}^{-1}$  부근에서 발견되며, 이를 통하여 폴리피롤 올리고머의 존재를 확인할 수 있다[78]. APS가 감소하고  $\text{FeCl}_3$ 가 증가할수록 탄소의 단일결합을 나타내는  $1455\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 약해지는 반면, 탄소의 이중결합을 나타내는  $1550\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 점차 뚜렷해지는 경향을 보였다. 따라서 산화제 내에  $\text{FeCl}_3$ 가 증가할수록 폴리피롤의 컨쥬게이션 시스템에서 탄소의 이중결합이 길어지고 단일결합이 짧아진다고 유추할 수 있다. 또한 이 영역이 red-shift 된다는 것은 작은 에너지로도 전자가 쉽게 들뜬상태가 될 수 있다는 것으로 고분자 내 비편재화 된  $\pi$ -컨쥬게이션 시스템이 길다는 것을 의미한다[79-80]. 본 연구에서는 A100이  $1547\text{cm}^{-1}$ , AF72는  $1553\text{cm}^{-1}$ , AF55는  $1549\text{cm}^{-1}$ , AF27은  $1556\text{cm}^{-1}$ , F100은  $1540\text{cm}^{-1}$ 에서 이 피크가 관찰되었는데, 이를 통하여 미미하기는 하지

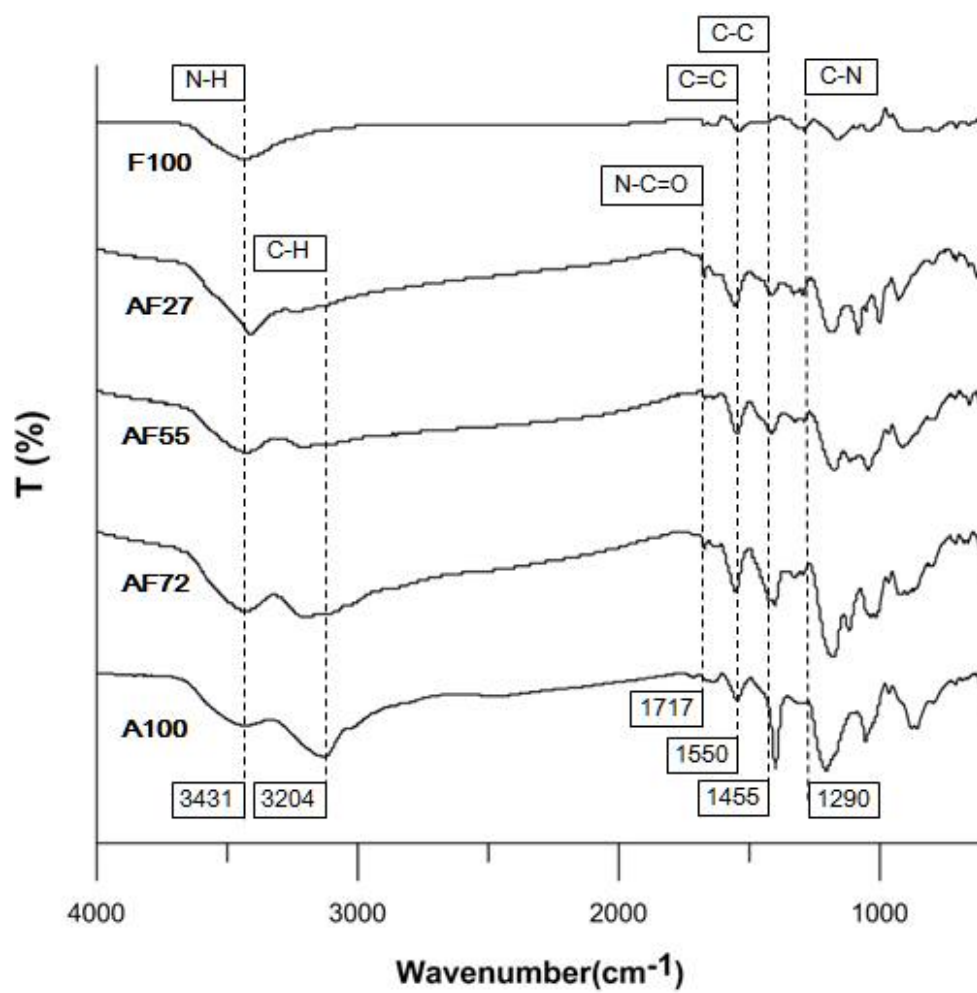


Figure 34. FTIR spectrum of polypyrrole with various ratios of oxidants.

만 산화제 조건에 따라 폴리피롤의 컨쥬게이션 시스템에서 비편재화 된 길이의 정도가 다를 것으로 추정할 수 있다. 컨쥬게이션 길이는 전도성에 영향을 미치며 길이가 길수록 우수한 전도성을 나타내므로, 혼합산화제 조건이 단독산화제보다 상대적으로 우수한 전도성을 나타낼 것으로 생각된다[20, 71, 81].

$1717\text{cm}^{-1}$ 는 카르보닐 그룹의 진동 밴드로 폴리피롤 내 수분에 의하여 형성된 것이다. 수분 내 산소가 피롤을 공격하면서  $\text{N}-\text{C}=\text{O}$  밴드를 형성하며, 이는 최종적으로 형성된 폴리피롤의 전도성을 저하시키는 요인이 된다[24, 71]. 산화제에 APS가 존재하는 조건에서는 모두 이 피크가 관찰되는데, 이는 APS의  $\text{S}_2\text{O}_8$ 로 인해 형성된 카르보닐 그룹에 기인한 것으로,  $\text{FeCl}_3$ 를 단독으로 처리한 F100에 비하여 상대적으로 전도성이 떨어질 것으로 사료된다.

$1295\text{cm}^{-1}$  이하의 영역에서는 산화제에 따른 피크의 차이를 발견할 수 있다. 이 영역은 고분자 주쇄에 있는 카운터 이온(counter-ion)의 진동에 의한 것으로 산화제에 따라 폴리피롤 주변에 형성되는 카운터 이온의 특성을 반영한다[20, 79]. 본 연구에서는 도판트로 사용한 AQSA-Na와 산화제로 사용한  $\text{FeCl}_3$ 의  $\text{Cl}^-$ 가 카운터 이온으로 작용하며, 혼합산화제에서는 이러한 경향이 혼재해서 복합적으로 나타난 것으로 보인다.

$3431\text{cm}^{-1}$ 과  $3204\text{cm}^{-1}$ 은 각각  $\text{N}-\text{H}$  평면 내 진동밴드와  $\text{C}-\text{H}$  평면 외 신축진동 밴드로 폴리피롤 사슬 간 결합을 나타낸다. 특히  $\text{C}-\text{H}$  피크는 Figure 35에서와 같이 폴리피롤 중합과정에서 생성될 수 있는 화학적 부반응 생성물 혹은 사슬 간 가교결합에 따른 결과로  $\text{C}-\text{H}$  피크가 작아질수록 폴리피롤 중합 시, 사슬 간 가교결합이나 화학적 부반응 생성물 없이 이상적인 선형의 구조를 이루면서 중합되었다고 판단할 수 있다[33, 39].

FT-IR 스펙트럼 분석을 통하여 혼합산화제가 단독산화제보다 폴리피롤의 컨쥬게이션 길이를 다소 길게 하였으며,  $\text{FeCl}_3$ 의 투입에 따라 폴리피롤의 탄소 이중결합이 강해짐을 알 수 있었다. 반면 APS의 존재에 따라 폴리피롤 사슬 내 카르보닐 그룹과 폴리피롤 사슬 간 가교결합에 대한 피크가 관찰되었다. 이와 같이 산화제 조건에 따라 폴리피롤의 컨쥬게이션 길이, 도핑의 정도, 구조 내 가교결합 및 부반응 생성물의 유무 등 다양한 측면에서 영향을 미치고 있음을 확인하였으며, 이 같은 화학적 구조의 차이는 최종 전기전도성에 유의한 영향을 미칠 것으로 판단된다.

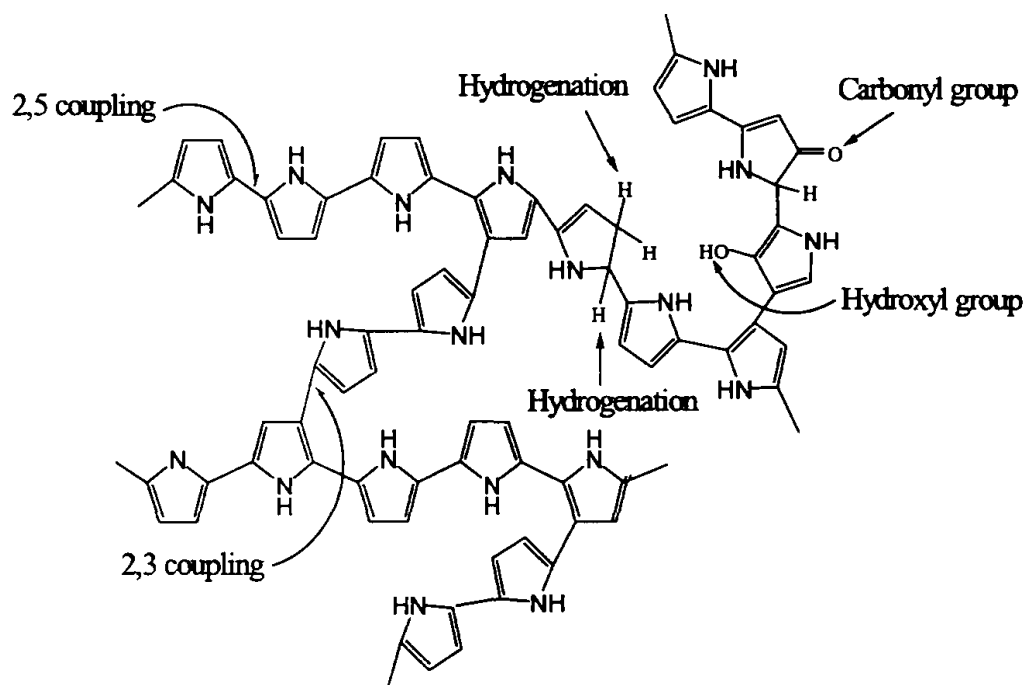


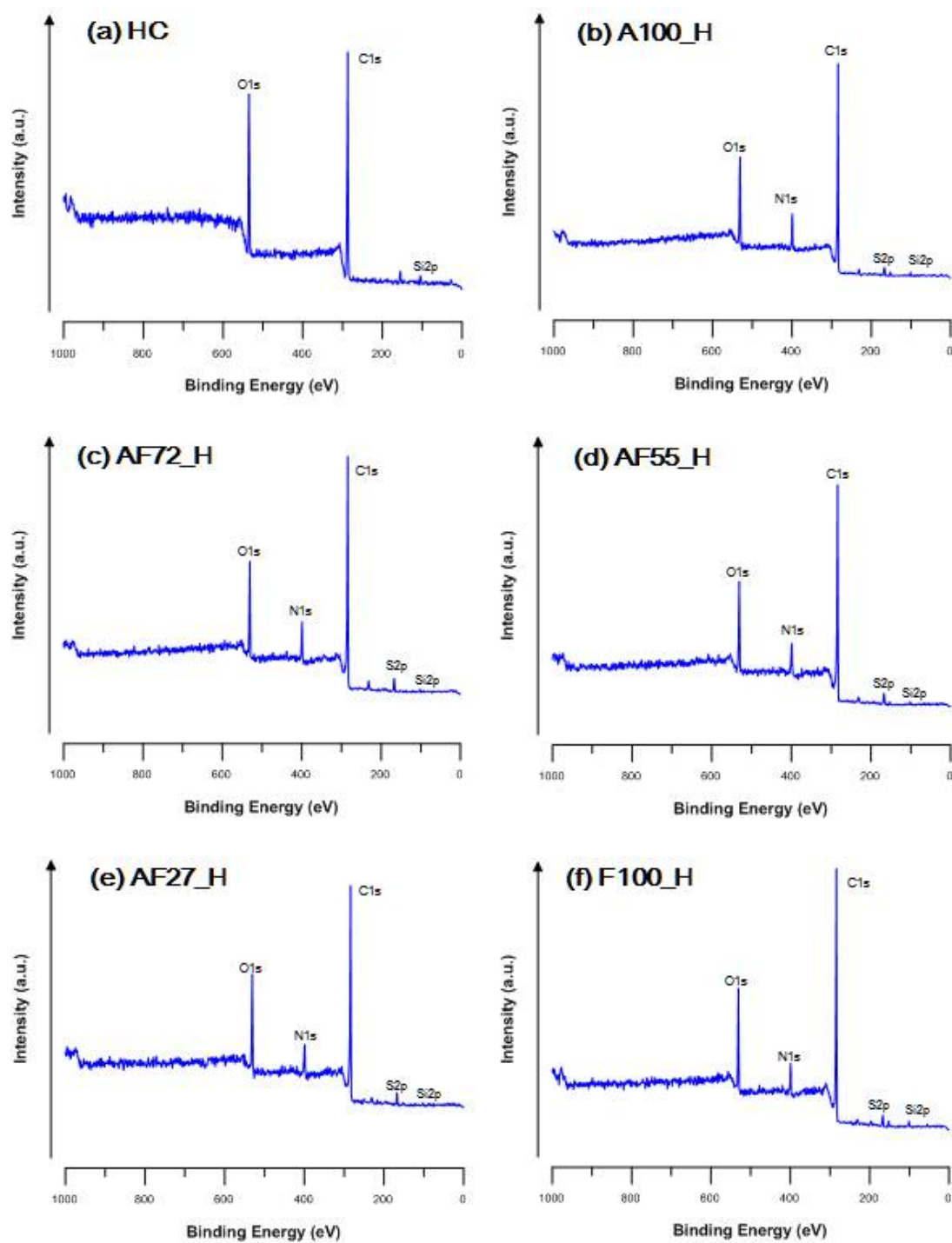
Figure 35. Chemical and conformational defects in polypyrrole[33].

#### 1.1.4. 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅 직물의 화학적 성분 변화

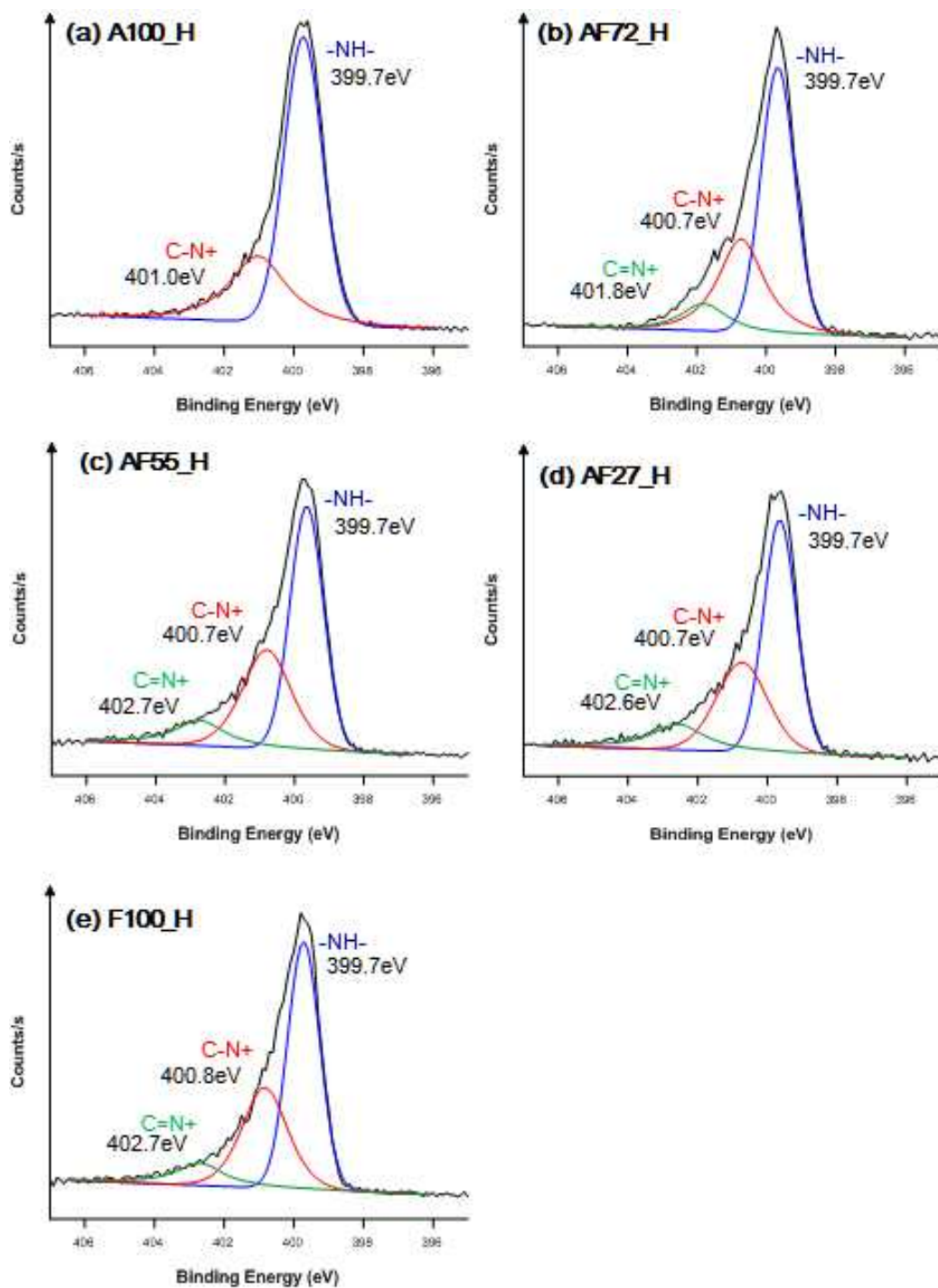
폴리피롤 증착과 소수화 코팅된 면직물 표면의 화학적 성분 변화를 관찰하고자 XPS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 36, 37 및 Table 8에 나타내었다.

폴리피롤을 증착하지 않고 소수화 코팅만 처리한 면직물의 XPS survey spectra(Figure 36. (a))에서는 DTMS 코팅으로 인하여 표면에서 Si2p peak가 검출되었으며, 이를 통하여 면직물 표면에 실록산 결합(Si-O)이 형성되었음을 확인하였다. 반면 폴리피롤 증착과 소수화 코팅을 모두 진행한 시료(Figure 36. (b)-(f))에서는 O1s peak가 감소하고 N1s와 S2p peak가 새롭게 관찰됨으로써 폴리피롤이 성공적으로 중합되어 면섬유 표면에 결합되었음을 확인하였다.

Figure 37은 N1s에 대한 고해상도 스펙트럼(high-resolution spectra) 분석 결과로 산화제 처리 조건에 따른 폴리피롤 방향족 고리 내 결합력과 도핑의 정도를 알 수 있다[20, 71, 82]. 피롤 유닛의 아민(-NH-)그룹을 나타내는 399.7eV에서의 메인 피크는 폴리피롤로 증착된 모든 시료에서 발견되었다. 반면, 폴리피롤에 전도성을 부여하는 폴라론(C-N+) 및 바이폴라론(C=N+)은 각각 401eV와 402eV 부근에서 발견되는데, A100\_H 조건에서는 바이폴라론 구조가 검출되지 않았다. 바이폴라론은 폴라론이 형성된 폴리피롤 사슬 내에서 산화에 의해 또 다른 전자가 나오면서 2개의 폴라론을 가진 형태로 도핑의 정도가 클수록 형성된다[31, 33]. 본 연구에서 사용한 FeCl<sub>3</sub>는 산화제인 동시에 도판트로서의 역할도 발휘하므로[19], 폴리피롤 중합 시 완전한 도핑효과를 유도함으로써 FeCl<sub>3</sub>가 투입된 AF72\_H, AF55\_H, AF27\_H, F100\_H 모두에서 바이폴라론이 형성된 것으로 보인다.



**Figure 36.** XPS spectra of samples polypyrrole deposited with various ratios of oxidants and hydrophobic coated (survey scan).



**Figure 37.** XPS N1s region of samples polypyrrole deposited with various ratios of oxidants and hydrophobic coated.

Table 9는 XPS를 통해 검출된 성분의 정량분석을 실시한 결과이다. 이론적으로 도핑된 폴리피롤의 질소에 대한 탄소의 비율(C/N)과 질소에 대한 황의 비율(S/N)은 각각 4.0과 0.25를 나타낸다. 이러한 경우 폴리피롤 백분을 따라 4개의 피롤 단위 당 1개의 양이온이 존재하며, 따라서 도핑레벨은 25%이 된다[20]. 하지만 본 연구에서는 이론적인 값보다 C/N과 S/N이 높게 나타났다. 이는 면과 폴리피롤이 OH-NH 간 반응으로 서로 결합되면서 단위면적 당 C의 비율이 증가하고, N 및 S의 비율이 감소했기 때문이다.

C/N은 폴리피롤과 셀룰로오스 간 결합으로 인하여 셀룰로오스 성분이 반영된 것으로 풀이된다. 이론적으로 계산해 보면 폴리피롤 4개 단위 당 셀룰로오스 단위 4개가 결합되었을 때 C/N은 10이 된다. F100\_H 조건에서는 다른 시료에 비하여 C/N의 비율이 다소 높게 나타났다. S/N-N+는 산화제의 잔여물을 나타내는 것으로 F100\_H에서만 0.1%가 검출되었음에 따라 시료 내 산화되지 못한 미 반응 물질이 존재함으로써 C/N 값이 증가한 것으로 보인다. 반면 S/N은 산화제 내  $\text{FeCl}_3$ 의 함량이 증가할수록 증가하였다. S/N은 폴리피롤의 도핑 수준을 파악할 수 있는 지표로 중합 과정에서  $\text{FeCl}_3$ 로부터 방출된  $\text{Cl}^-$ 이온이 도판트로 작용함으로써  $\text{FeCl}_3$  비율이 증가할수록 폴리피롤 내 도핑효과를 증대시킨 것으로 보인다[19, 20].

산소는 전도성을 방해하는 요소로 작용한다[71]. 시료 내 산소의 비율은 A100\_H가 14.0%, AF72\_H가 13.0%, AF55\_H 및 AF27\_H는 12.9%, F100\_H는 12.6%로 산화제 내 APS의 비율이 증가할수록 산소의 양도 증가하는 것을 확인하였다. 앞서 언급했듯이 APS에는 이미  $\text{S}_2\text{O}_8$ 의 형태로 구조 내에 산소가 존재하며, 폴리피롤이 중합될 때 부산물로서 카르보닐 그룹을 형성하는 요인으로 작용할 수 있으므로 APS의 투입 비율



이 최종 폴리피롤 증착 시료의 산소 비율을 증가시키는데 영향을 미친 것으로 판단된다[20, 24, 71].

XPS 분석 결과, 전반적으로  $\text{FeCl}_3$ 의 함량이 증가할수록 샘플 내 산소의 양이 감소하고 도핑수준이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 최종 폴리피롤 증착 면직물의 전도성에도 유의한 영향을 미칠 것으로 보인다. 단, XPS는 표면으로부터 수십 나노미터 범위 내의 화학적인 구조를 파악할 수 있는 분석법으로 표면에만 국한되기 때문에, 이를 통하여 전도성 섬유 복합체의 전기전도성을 예측하기에는 한계가 있다. 전도성 고분자의 전기전도성은 도핑수준, 고분자 사슬의 결합 유무, 카운터 이온의 이동성뿐만 아니라 전자의 이동경로 및 전도성 레이어의 연속성 등의 영향을 받는다[20]. 특히 면직물과 결합된 폴리피롤 섬유복합체의 전기전도성에는 보다 다양한 변수들이 영향을 미칠 것으로 판단된다.

**Table 9.** Elemental analysis of samples polypyrrole deposited with various ratios of oxidants and hydrophobic coated by XPS technique

Sample	Element (at.%)					S/N	C/N	Proportion of N			S/N-N+
	C	N	O	S	Si			-NH-	-N+	=N+	
A100_H	74.8	7.4	14.0	2.2	1.6	0.30	10.2	0.71	0.29	0.00	0.0
AF72_H	75.6	7.9	13.0	2.9	0.6	0.36	9.5	0.59	0.32	0.09	0.0
AF55_H	75.7	7.6	12.9	2.9	0.9	0.38	10.0	0.55	0.34	0.11	0.0
AF27_H	75.7	7.2	12.9	3.0	1.1	0.42	10.5	0.54	0.33	0.13	0.0
F100_H	77.1	5.9	12.6	2.7	1.8	0.46	13.1	0.56	0.34	0.10	0.1

## 1.2. 전도성 및 발열성능

### 1.2.1. 산화제 혼합비율 및 소수화 코팅에 따른 표면저항

표면저항(sheet resistance, surface resistance)은 균일한 두께를 가진 필름의 저항을 나타낸다. 일반적으로 3차원 도체의 저항은 식(7)과 같이 나타낸다.

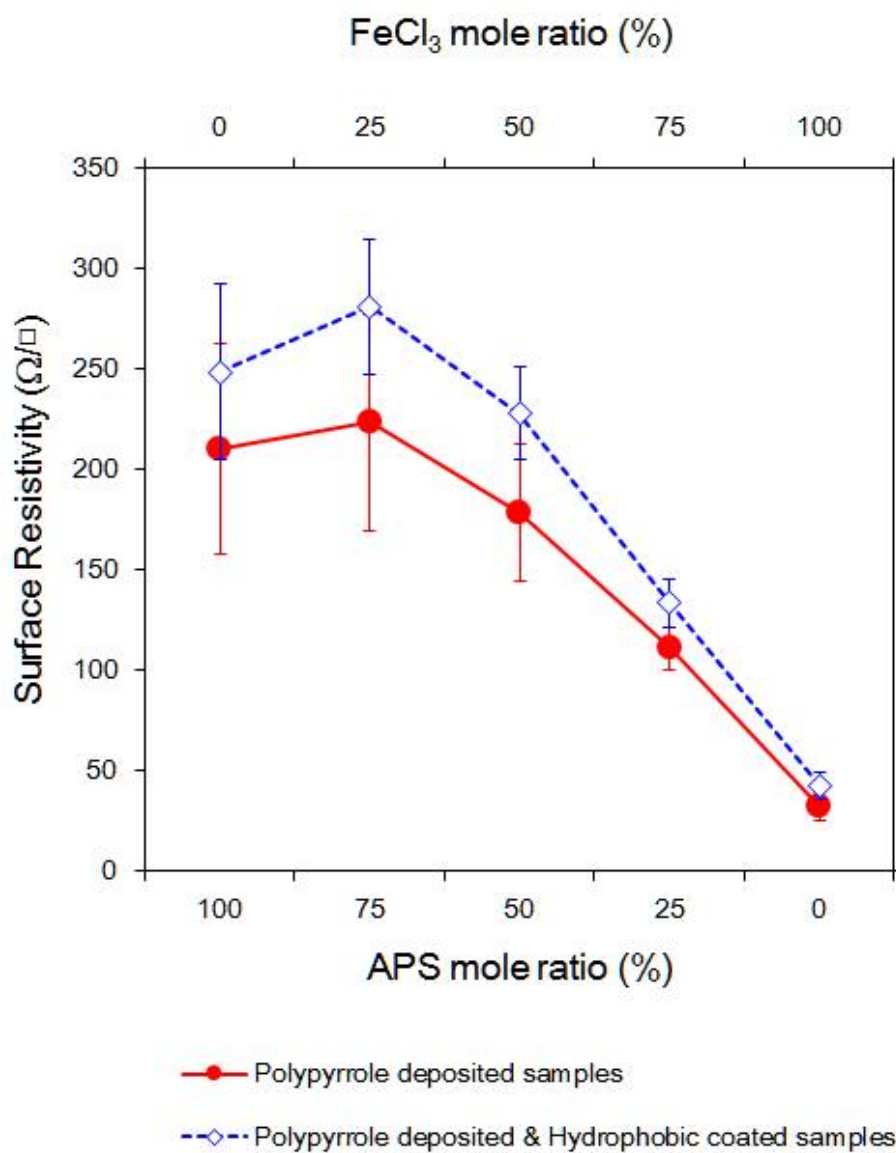
$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt} \quad (7)$$

이 때,  $\rho$ 는 저항율,  $A$ 는 단면적,  $L$ 은 길이이다. 단면적은 폭( $W$ )과 두께( $t$ )의 곱( $Wt$ )으로 나타낼 수 있으므로, 식(8)과 같이 유도된다.

$$R = \frac{\rho}{t} \frac{L}{W} = R_s \frac{L}{W} \quad (8)$$

여기에서  $R_s$ 는 표면저항을 나타내는 것으로 저항 값에서 두께 변인을 제거한 것이다. 만약 시료가 정사각의 형태라면  $L = W$ 이므로  $R$ 은 시료의 크기에 상관없이 일정한 값을 나타낸다. 비록  $L/W$ 가 무한한 값이기는 하지만, 일반적으로 표면저항은  $R$ 과의 혼동을 예방하기 위하여  $\Omega/\square$ 로 표현한다[83].

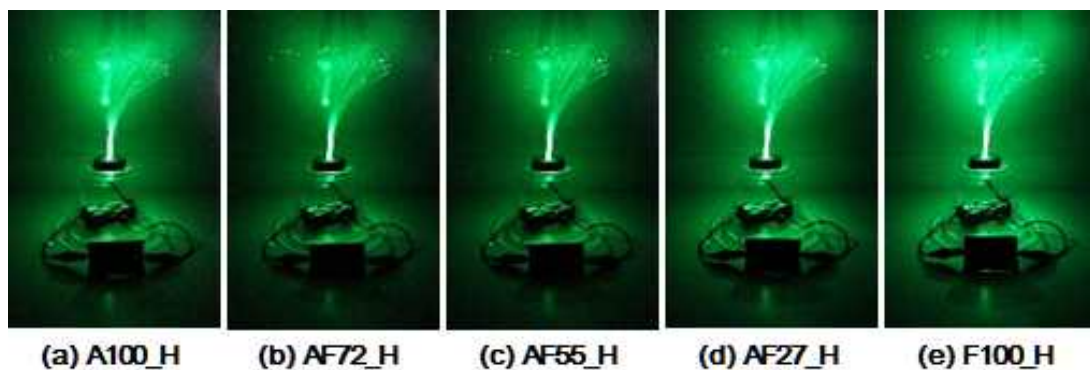
이에 단위면적에 대한 전기전도성을 평가하기 위하여 폴리피롤 증착 시료의 산화제 조건 및 소수화 코팅 유무에 따른 표면저항을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 38에 나타내었다.



**Figure 38.** Surface resistivity of samples polypyrrole deposited with various ratios of oxidants and hydrophobic coated.

면직물은 전류가 흐르지 않는 부도체로서 무한한 저항을 나타낸다. 그러나 현장중합을 통하여 면직물 표면에 전도성 고분자인 폴리피롤을 증착시키면, Figure 39와 같이 폴리피롤의  $\pi$ -컨쥬게이션 시스템에 의하여 전류가 흘러 전도성을 나타내게 된다. 폴리피롤 증착 시료의 표면저항을 측정한 결과, A100\_P는  $210 \pm 52 \Omega/\square$ , AF72\_P는  $223 \pm 54 \Omega/\square$ , AF55\_P는  $178 \pm 34 \Omega/\square$ , AF27\_P는  $111 \pm 10 \Omega/\square$ , F100\_P는  $32 \pm 7 \Omega/\square$ 을 기록하였다.

단독산화제 조건인 A100\_P와 F100\_P를 비교해보면, A100\_P가 현저하게 낮은 전도성을 나타내고 있다. 산화환원전위가 높은 산화제는 피롤을 빠르게 산화시킬 뿐만 아니라 새롭게 형성된 폴리피롤 사슬을 빠르게 분해하고, 폴리피롤 사슬 간 가교결합을 증진시켜 고분자의 3차원 성장을 유도한다. 이러한 불균일한 구조는 전하의 이동성을 감소시켜 결과적으로 전도성을 떨어뜨린다[39]. 특히 APS를 산화제로 사용할 경우, 고분자 컨쥬게이션 주쇄의 과산화(over-oxidation)을 야기하여  $\text{FeCl}_3$ 에 비해 전도성이 떨어진다고 알려져 있다[84]. 이는 앞선 FT-IR 분석 결과에서 사슬 간 가교결합을 나타내는 C-H 평면 외 신축진동 밴드와 카르보닐 그룹의 진동 밴드가 A100에서 뚜렷하게 나타난 사실과 일치한다. 또한 XPS 분석 결과를 통해서도 알 수 있듯이 다른 시료에 비하여 A100에서



**Figure 39.** Photos of LED lamps by polypyrrole deposited and hydrophobic coated cotton fabrics.

는 폴리피롤 구조 내에 바이폴라론 구조가 나타나지 않음으로써, 도핑 효과가 떨어져 높은 표면저항을 기록한 것으로 사료된다.

반면 혼합산화제 조건에서는  $\text{FeCl}_3$ 의 혼합비율이 증가할수록 우수한 전도성을 나타내었다.  $\text{FeCl}_3$ 는 산화제이자 도판트로 작용함으로써 중합 과정에서 완전한 도핑효과를 유도할 수 있다.  $\text{FeCl}_3$ 는 피롤과의 이온교환을 통하여 피롤 분자구조로부터 전자를 제거하는 능력이 있음에 따라 전자수용체의 기능을 발휘한다. 따라서 전자운반체가 만들어지고 에너지 수준의 변화로 밴드 갭이 좁아지면서 전자의 이동저항(carrier migration resistance)을 감소시켜, 그 결과 전도성 폴리피롤 섬유복합체의 전도성을 향상시킨다[19].

전도성은 기질에 증착된 폴리피롤의 양이 증가할수록 향상된다[19]. 하지만 본 연구에서는 단독산화제 조건의 폴리피롤 증착량(add-on)이 혼합산화제 조건보다 월등히 많았음에도 불구하고 전도성은 단독산화제와 혼합산화제 조건이 유사한 수준을 나타내었다. A100\_P의 경우, 증착량은  $28.9 \pm 5.0\%$ 으로 F100\_P와 유사했지만, 전도성은 증착량이  $10.9 \pm 3.8\%$ 로 가장 작았던 AF72\_P와 비슷한 수준을 보였다. 반면, AF27\_P는 폴리피롤의 증착량이  $12.3 \pm 2.8\%$ 에 불과하였지만, 전도성은  $111 \pm 10 \Omega/\square$ 으로 우수한 전도성을 나타내었다.

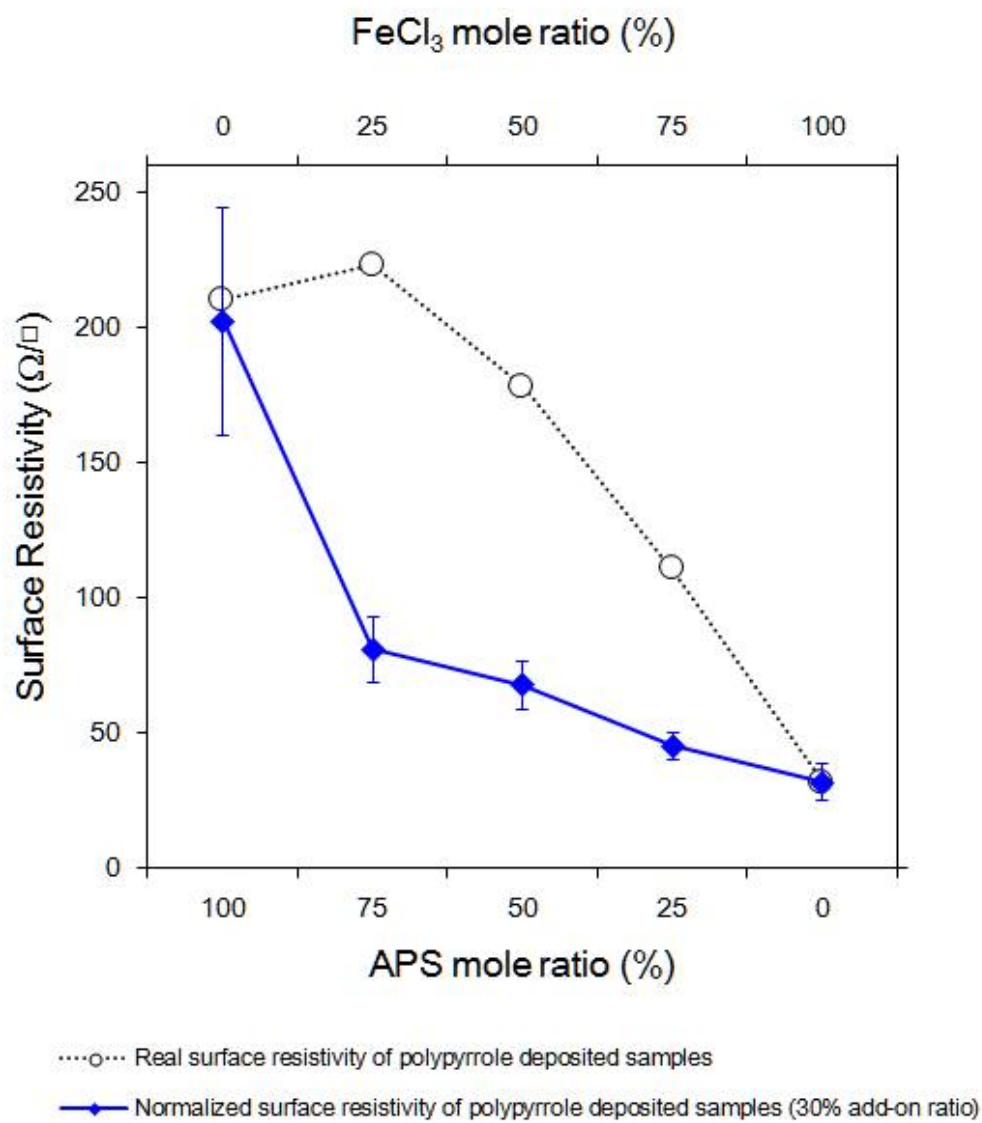
선행연구에 따르면 동일한 산화제 조건에서도 폴리피롤에 의한 섬유의 무게 증가가 클수록 표면저항이 일정 수준까지 선형적으로 감소하는 결과를 보였다[21, 85-86]. 따라서 산화제의 혼합비율에 따른 전도성을 객관적으로 비교하기 위해 폴리피롤의 증착량을 30%로 동일하다고 가정하여 산화제에 따른 표면저항을 정규화(normalization) 하였다. 그 결과 Figure 40에서와 같이 APS의 혼합비율이 감소하고  $\text{FeCl}_3$  비율이 증가할수록 표면저항은 비례적으로 감소하였다. 특히 산화제에  $\text{FeCl}_3$ 가 25%

투입된 AF72\_P는 A100\_P에 비하여 표면저항이 두드러지게 감소하는 것으로 보아 소량의  $\text{FeCl}_3$  첨가만으로도 폴리피롤의 전도성을 향상시키는데 효과적임을 확인하였다. 즉 단독산화제와는 달리 혼합산화제를 사용하였을 경우, APS와  $\text{FeCl}_3$ 로 인한 동반상승 효과에 기인하여 전도성의 향상을 유도할 수 있을 것으로 기대된다.

폴리피롤이 증착된 섬유복합체의 전도성은 직물 표면에 증착된 폴리피롤 뿐만 아니라 직물 내부로 함침된 폴리피롤에도 영향을 받는다. 즉 직물 표면과 내부에 증착된 전도성 입자의 연속성과 연결성이 폴리피롤 섬유복합체의 전도성을 향상시키는 데 중요한 요소라 할 수 있다[4]. 이를 통해 혼합산화제 조건에서 나타나는 높은 전도성은 단독산화제에 비하여 작은 폴리피롤의 입자크기와 관련된다고 할 수 있다. 앞서 살펴본 SEM을 통한 표면형태 관찰에서도 볼 수 있듯이 면직물 표면에 형성된 폴리피롤 입자는 단독산화제인 A100과 F100가 각각  $254 \pm 71\text{nm}$ 와  $167 \pm 27\text{nm}$ 의 지름을 나타낸 반면, 혼합산화제인 AF72와 AF55, AF27은 각각  $77 \pm 10\text{nm}$ ,  $86 \pm 14\text{nm}$ ,  $81 \pm 11\text{nm}$ 의 지름을 갖는 폴리피롤을 형성하였다. 입자 크기가 작을수록 직물 표면뿐만 아니라, 실 가닥과 가닥 사이를 침투하여 직물 내부까지 고르게 폴리피롤이 분포할 수 있으므로 연속적인 피롤 층을 형성할 수 있게 된다. 이와 같이 전도성 고분자의 입자 간 상호연결성이 향상되면, 결과적으로 우수한 전도성을 달성할 수 있다. 따라서 혼합산화제 조건이 단독산화제 조건보다 폴리피롤의 양은 적었지만,  $\text{FeCl}_3$ 의 존재로 폴리피롤의 도핑수준이 증가하였고,  $100\text{nm}$  이하의 작은 폴리피롤 입자들이 형성되어 면직물 내부까지 고르게 분포하면서 전자가 이동할 수 있는 연속적인 경로를 확보함으로써 전도성이 향상된 것으로 판단된다.

반면 소수화 코팅 이후, 각 시료의 표면저항은 Figure 38과 같이 A100\_H가  $248 \pm 44 \Omega/\square$ , AF72\_H는  $281 \pm 34 \Omega/\square$ , AF55\_H는  $228 \pm 23 \Omega/\square$ , AF27\_H는  $133 \pm 12 \Omega/\square$ , F100\_H는  $42 \pm 7 \Omega/\square$ 을 기록하여 모든 시료에서 표면저항이 다소 증가하는 현상을 보였다. 이러한 현상은 표면저항이 클수록 소수화 코팅에 의한 표면저항 증가 값이 더 크게 나타났다. 이는 전도성 고분자 층이 DTMS 절연층에 의하여 덮여지면서 폴리피롤 입자 간 연속성을 떨어뜨려 전자의 이동경로를 방해했기 때문이다.





**Figure 40.** Normalized surface resistivity of samples polypyrrole deposited with various ratios of APS:FeCl<sub>3</sub>.

### 1.2.2. 인가전압에 따른 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 전기발열 특성

전도성 고분자를 활용한 전기발열은 저항발열에 기초한다. 저항발열은 전자와 원자핵 간의 상호작용에 의하여 일어난다. 전기장이 걸린 도체에서 전자는 이동하면서 원자핵과 충돌하게 되는데, 이 때 원자핵의 운동 및 진동에너지가 증가하게 되어 발열로 에너지를 방출하게 되는 것이다 [1, 87-88]. 특히 고분자 매트릭스 내부에 전도성 네트워크를 구성하고 있는 폴리피롤 섬유복합체와 같이 등방성 구조로 폴리피롤이 분산되어 있으면 자유전자가 흐를 때, 방향성이 없이 무질서한 열운동이 일어나면서 직물 표면에 열을 발생시킨다[89-90].

폴리피롤 증착 면직물의 전기발열특성을 살펴보기 위하여, 시료 양단에 전선을 연결하여 전압을 인가한 후, 10분간의 표면온도 변화를 열화상카메라를 통하여 관찰하였다.

Figure 41과 Figure 42는 3V의 저전압을 인가한 후, 표면온도의 변화량과 열화상 카메라 이미지를 나타낸 것이다. 각 산화제 조건에 따른 표면온도 증가량은 A100\_H가 0.4℃, AF72\_H가 0.3℃, AF55\_H가 0.5℃, AF27\_H는 1.0℃, F100\_H는 3.5℃로 온도 상승이 미미하였다. 저전압에서는 전압에 따라 인가된 전류량이 매우 작아 주변에 의한 열손실에 비해 열 발생량이 적어 온도가 상승하지 못한 것으로 판단된다[87].

반면 6V로 전압을 증가시키면 Figure 43과 Figure 44에서와 같이 전압을 인가하는 즉시 표면온도가 상승하였고, 3V 조건과 비교하여 두드러진 발열효과를 보였다. A100\_H는 1.9℃, AF72\_H는 1.0℃, AF55\_H는 3.1℃, AF27\_H는 3.9℃, F100\_H는 17.1℃의 온도 상승을 나타냈는데, 특히 표면저항이 가장 낮았던 F100\_H에서 10℃ 이상 표면 온도가 증가하여 최대 42.8℃를 기록함으로써 가장 우수한 전기발열성능을 보여주었다.

인가전압이 9V인 경우, Figure 45와 같이 시간에 따른 표면온도 변화가 시료 간 뚜렷하게 나타났으며, Figure 46의 열화상 카메라 이미지를 통해서도 전기에 의한 발열효과를 선명하게 관찰할 수 있었다. 산화제 조건에 따라 살펴보면 A100\_H는 5.9℃, AF72\_H는 2.9℃, AF55\_H는 6.1℃로 온도 상승이 10℃ 미만이었지만, 표면저항이 낮았던 AF27\_H와 F100\_H는 각각 10.1℃와 20.1℃를 기록하여 급격한 표면온도 상승을 보여주었다.

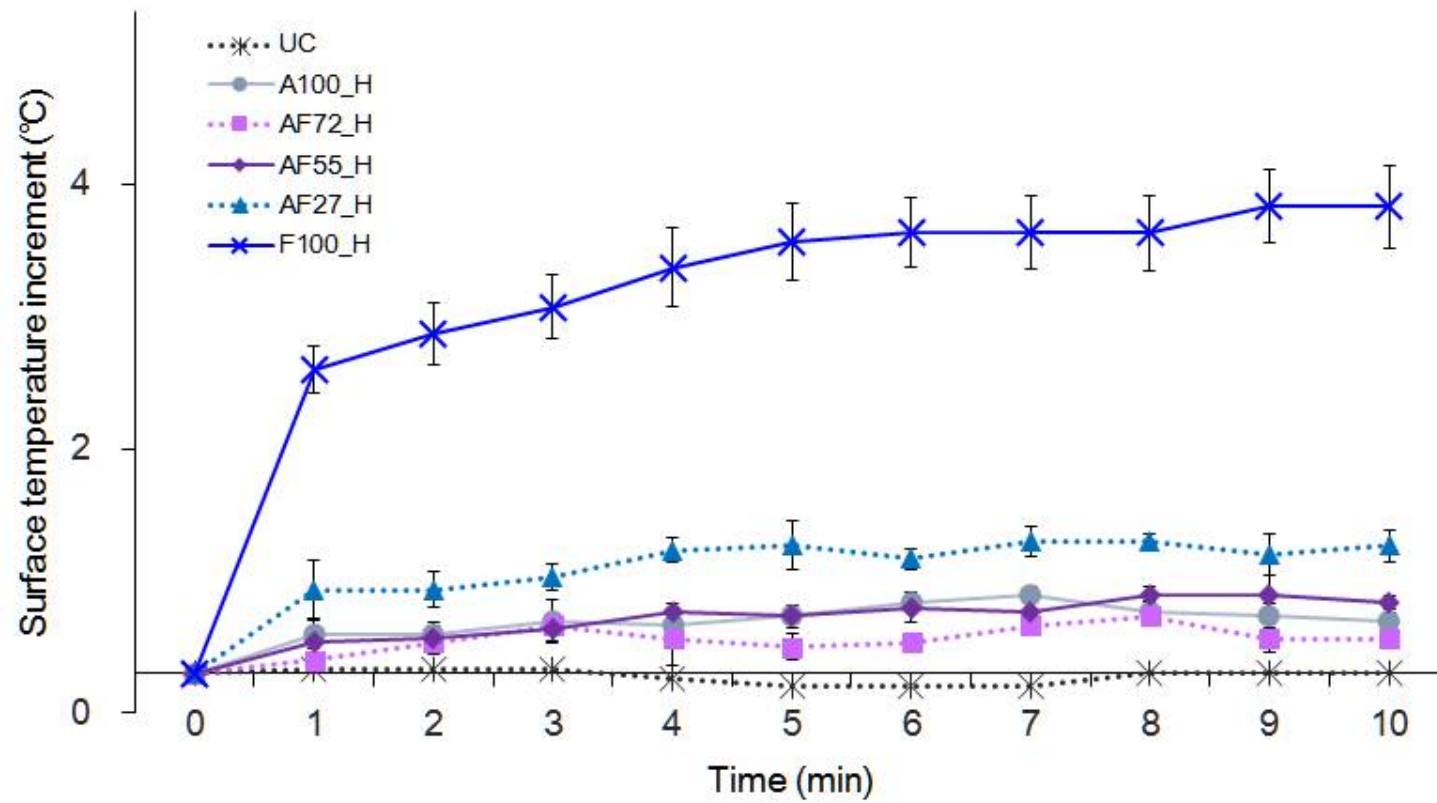
이와 같은 결과를 통하여 폴리피롤의 전도성과 인가전압은 표면온도에 있어서 매우 중요한 요소임을 알 수 있다. 저항체에 전류를 통할 때 발생하는 열량에 관한 줄의 법칙(Joule's Law)에 따라, 전기저항열은 식 (9)와 같이 나타낸다. 이 때  $I$ 는 전류(A),  $R$ 은 저항( $\Omega$ ),  $T$ 는 시간(sec)이며, 옴의 법칙에 따라 식 (9)는 식 (10)과 같이 변환된다.

$$H=0.238I^2RT \text{ (cal)} \quad (9)$$

$$H=0.238\frac{V^2}{R}T \text{ (cal)} \quad (10)$$

따라서 인가전압이 일정할 경우, 상기 식에 의하여 각 시료의 발열량은 표면저항이 낮을수록 증가하며, 본 연구에서는 표면저항이 작았던 F100\_H가 가장 우수한 발열기능을 나타내었고, AF27\_H, AF55\_H, A100\_H 및 AF72\_H 순으로 표면저항이 낮을수록 온도 상승 정도가 높게 나타났다. 또한 각 시료의 저항은 일정하기 때문에 옴(Ohm)의 법칙에 따라 인가되는 전압이 증가할수록 시료로 투입되는 전류량이 증가하므로 발열량은 인가전압에 비례하여 선형적으로 증가한다[87]. 따라서 전기발열을 이용한 표면온도는 폴리피롤 섬유복합체에 인가되는 전압을 조절함으로써 다양한 수준으로 손쉽게 변화시킬 수 있을 것으로 기대된다.

인가전압의 크기와 상관없이 시간에 따른 전기발열곡선은 모든 시료에서 유사한 경향을 보였다. 전압을 인가하고 3분 이내의 초기 단계에서는 표면온도가 급격하게 상승하는데, 이는 전기발열기능에 따른 인가전압에 대한 반응 작용이다[29]. 시료로 투여된 전기에너지는 대류, 복사 및 전도의 형태로 열손실이 발생하는 데, 열손실의 총량을 초과하면 시료의 온도가 상승하게 되며, 이는 발열과 열손실이 안정적인 균형을 이룰 때 까지 계속된다[28]. 온도 상승 단계 이후에는 에너지 보존 법칙에 따라 전원(power)에 의한 취득 열량과 대류 및 복사 등에 의한 손실열량이 균형을 이루면서 일정한 온도를 유지하게 된다[29, 87, 91].



**Figure 41.** Surface temperature increment of polypyrrole deposited cotton fabrics for 3V voltage.

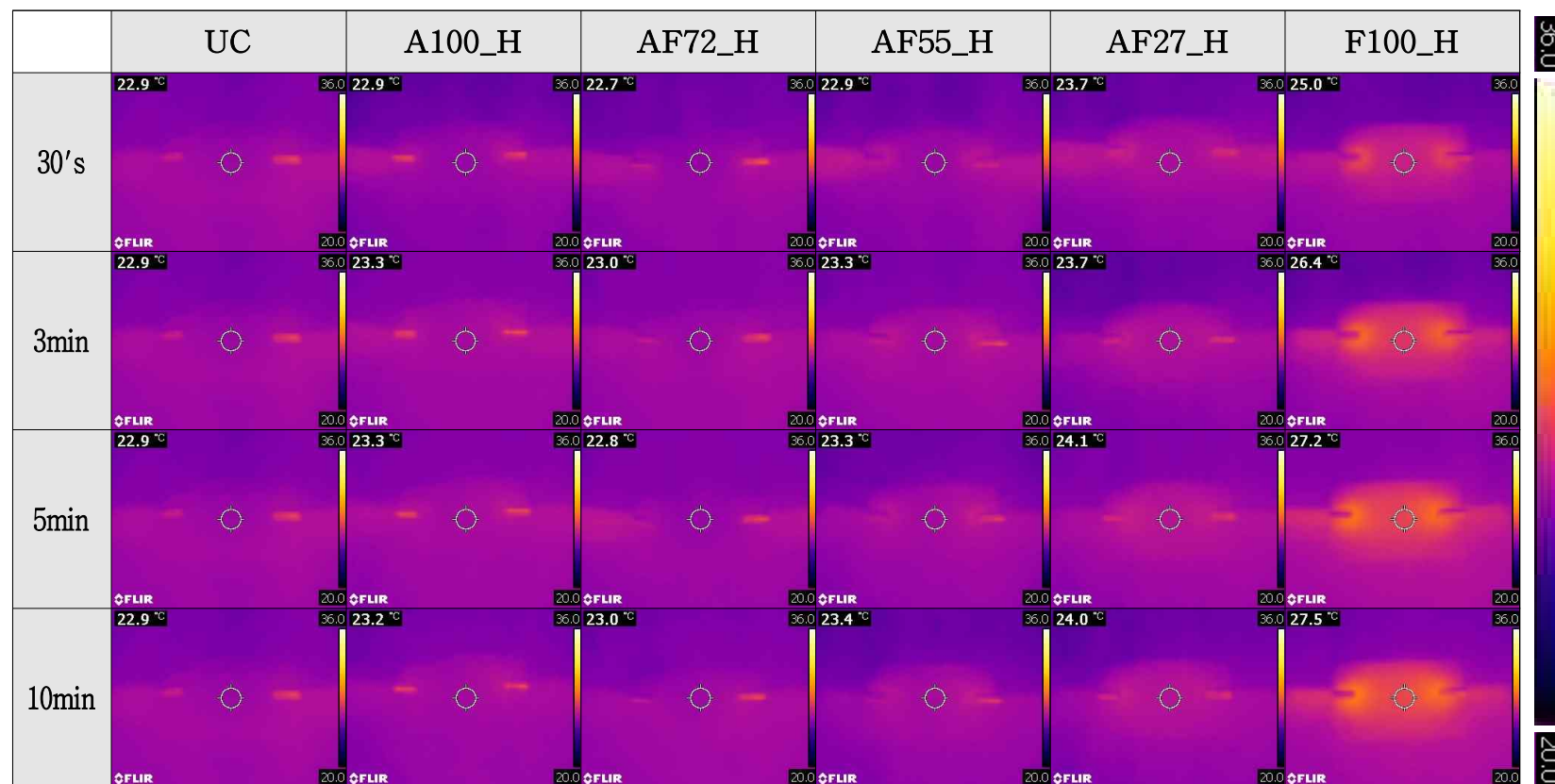
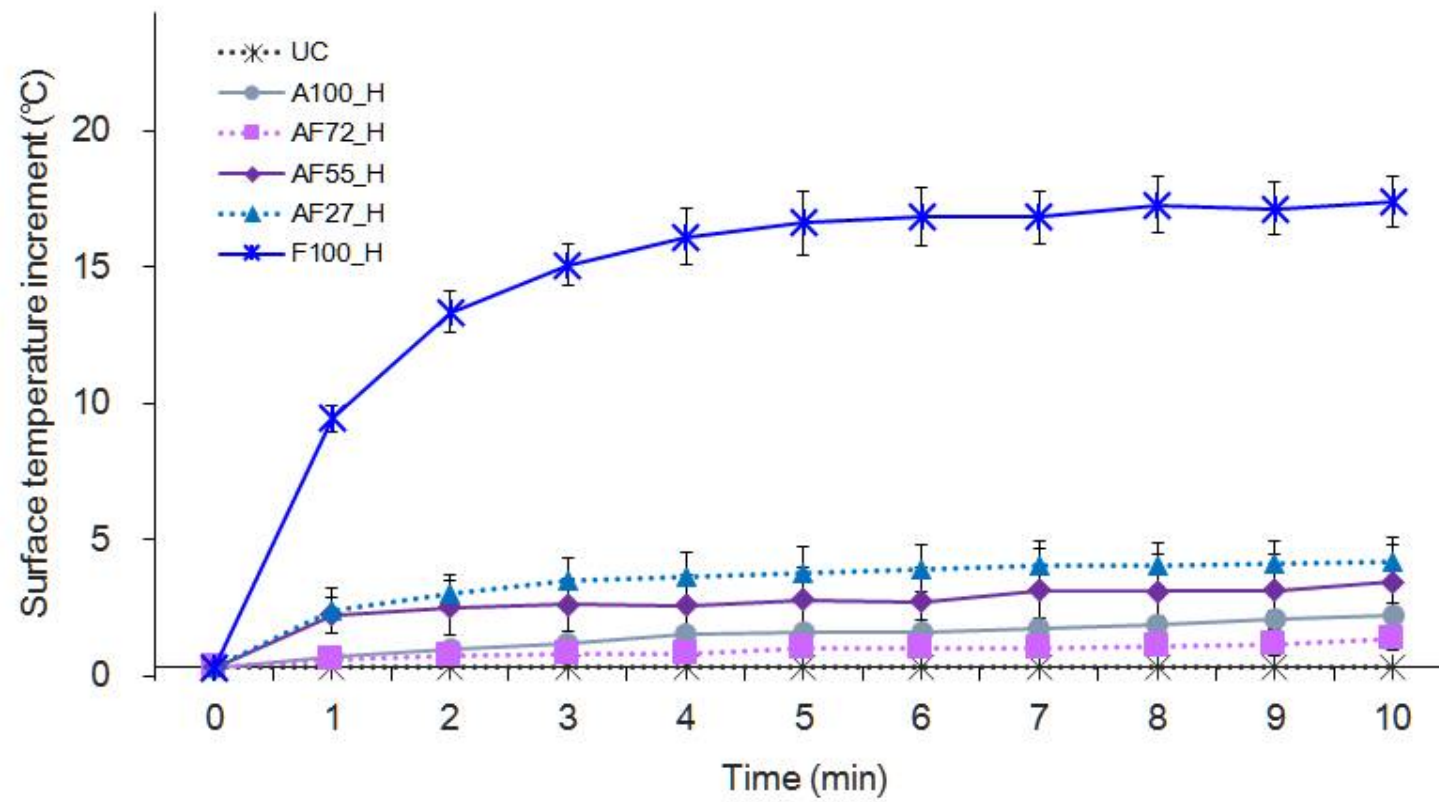


Figure 42. Infrared thermal images of the polypyrrole deposited cotton fabrics for 3V voltage.



**Figure 43.** Surface temperature increment of polypyrrole deposited cotton fabrics for 6V voltage.

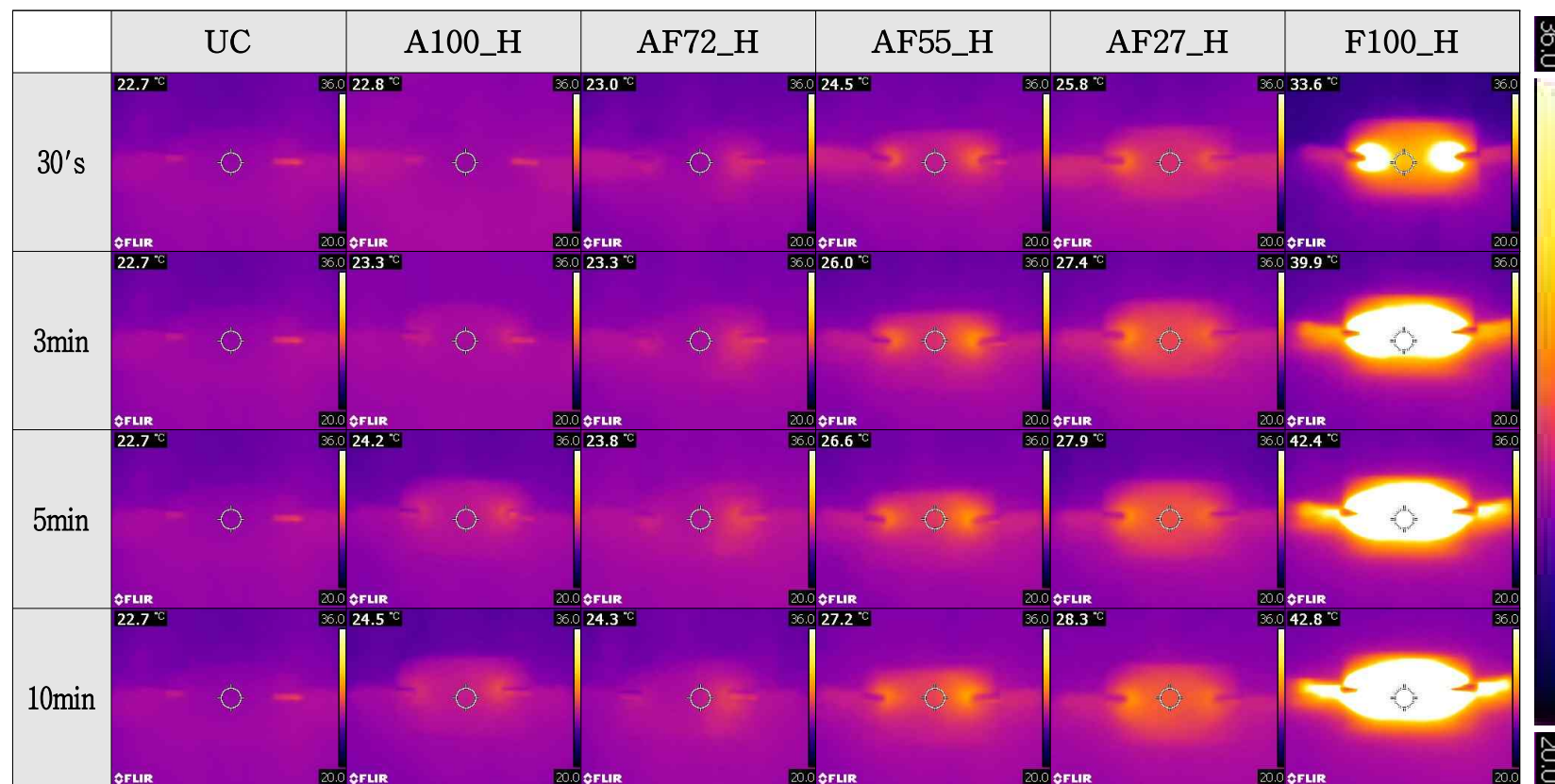
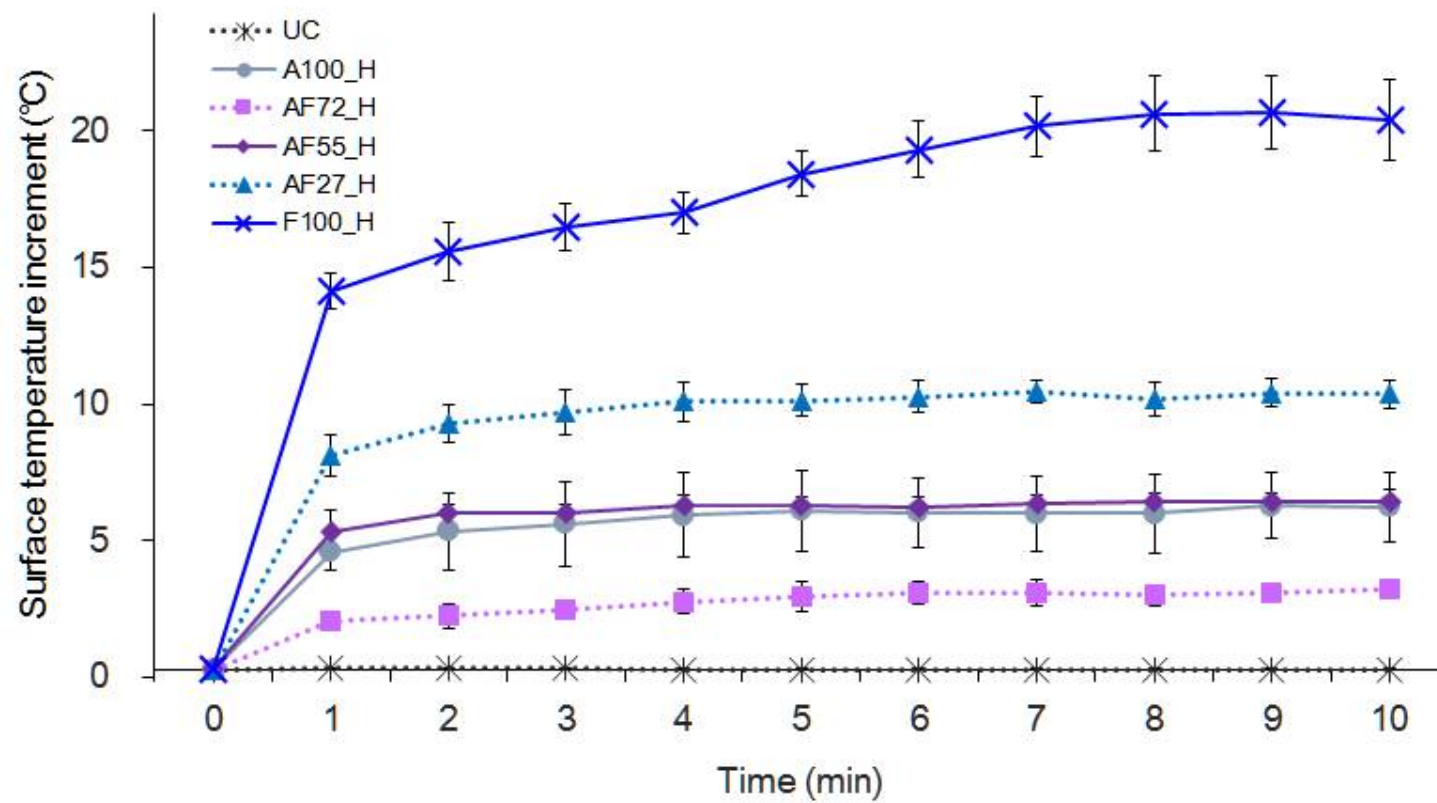


Figure 44. Infrared thermal images of the polypyrrole deposited cotton fabrics for 6V voltage.





**Figure 45.** Surface temperature increment of polypyrrole deposited cotton fabrics for 9V voltage.

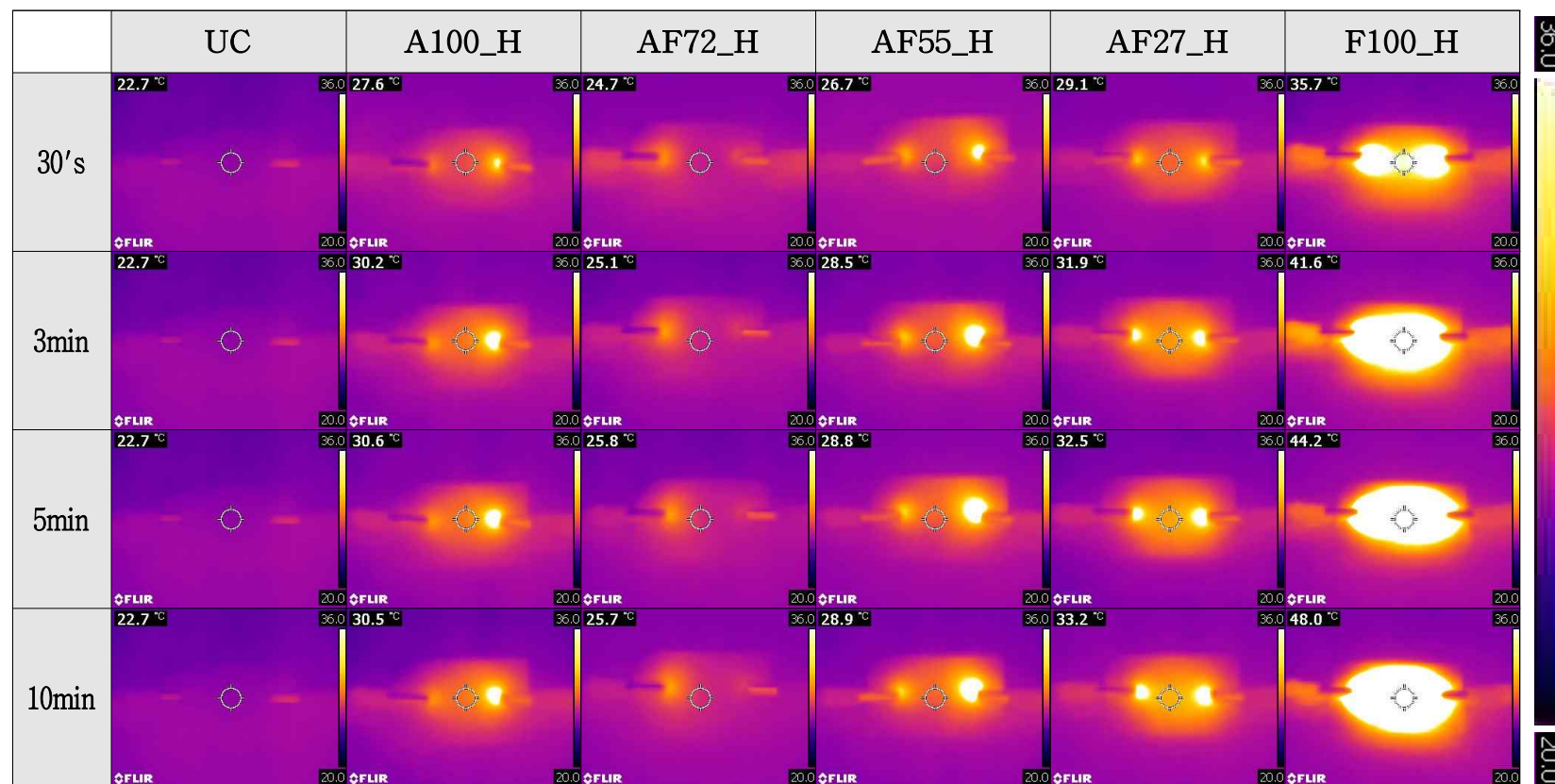


Figure 46. Infrared thermal images of the polypyrrole deposited cotton fabrics for 9V voltage.

### 1.2.3. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 발열지속시간

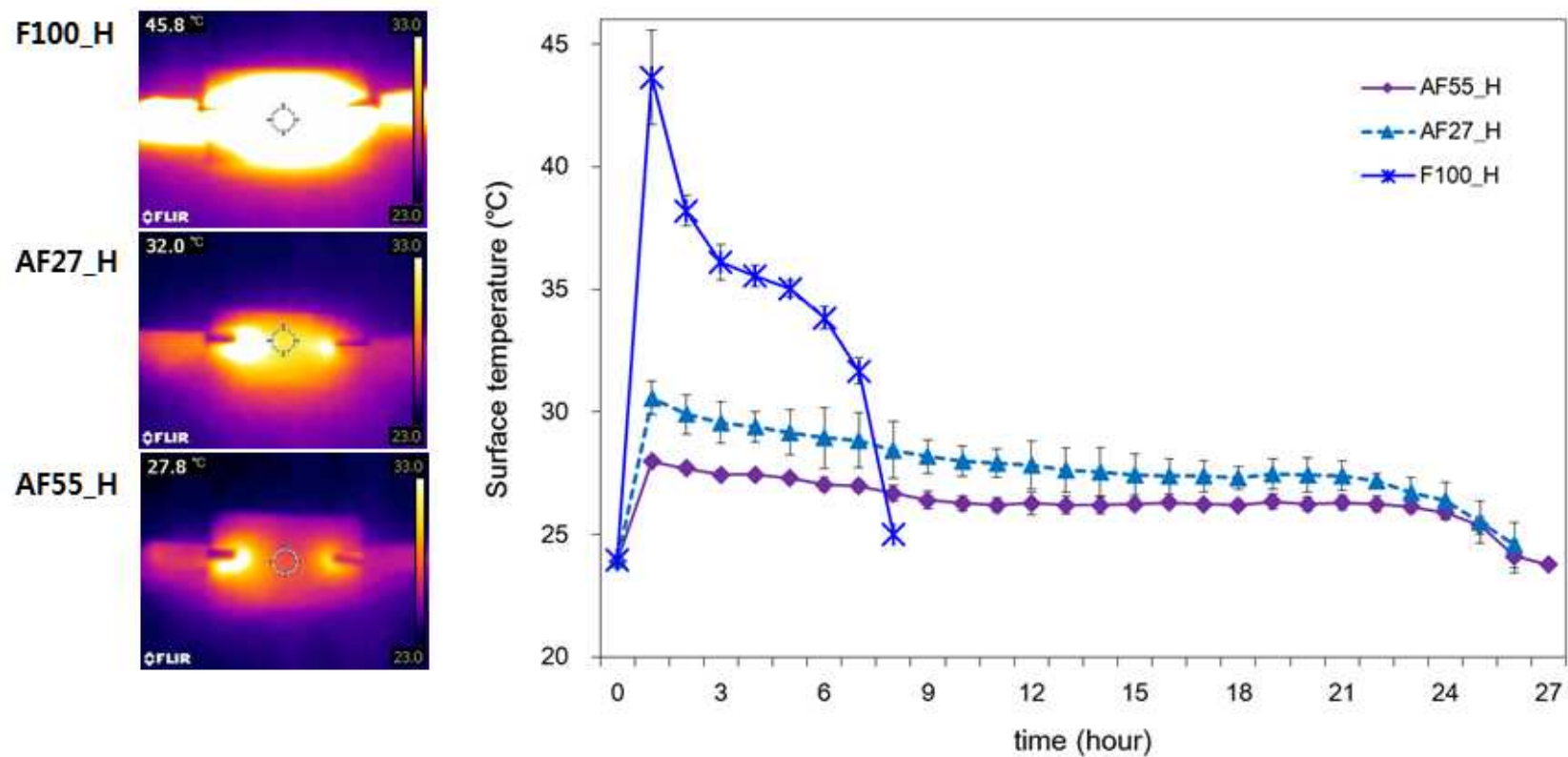
의류에서 전기에 의한 발열기능은 추위로부터 인체를 보호하고 쾌적함을 제공한다[1, 6]. 그러나 의류소재로 적용하였을 경우, 전원 공급 장치를 휴대해야 하기 때문에 전기발열 특성을 가진 의류소재는 발열온도와 더불어 발열 기능의 지속성 또한 중요한 요소라 할 수 있다. 이에 폴리피롤 섬유복합체의 시간에 따른 전기발열 성능과 지속성을 파악하고자, 580mAh의 9V 건전지를 사용하여 건전지가 방전될 때까지의 표면온도 변화를 측정함으로써 발열 지속시간을 측정하였다. 실험은 발열성능이 우수했던 AF55\_H, AF27\_H, F100\_H 3가지 시료에 대하여 실시하였으며, 그 결과는 Figure 47과 같다.

모든 시료는 전압을 인가하자마자 표면온도가 급격히 상승하였으며, 전압 인가로부터 1시간 내에 최대 발열 온도를 달성하였다. AF55\_H는 4.1℃ 상승한 27.8℃를 나타내었고, AF27\_H는 8.2℃ 상승한 32.0℃를, F100\_H는 22.0℃ 상승한 45.8℃를 기록하였다. 그 이후에는 표면온도가 점차 떨어지면서 발열량이 감소하였으며, F100\_H는 약 8시간, AF27\_H는 약 25시간, AF55\_H는 약 27시간 만에 환경온과 동일한 수준으로 표면온도가 떨어져 발열성능이 종료되는 것을 확인하였다.

시료에 전압이 인가되면 전류가 흐르는 경로를 따라 전도성 고분자가 산화되어  $\pi$ -컨쥬게이션 구조가 일부 파괴될 수 있다[28, 92]. 또한 건전지는 전기에너지를 저장하고 있는 것으로, 한정된 용량을 지닌다[93]. 따라서 건전지의 사용 시간이 증가하면 건전지가 보유하고 있는 전류량이 감소하면서 전압 또한 감소하며, 시료로의 인가전압 감소로 발열량이 줄어들게 된다. 이러한 관점에서 발열온도가 가장 좋았던 F100\_H의 지속시간이 8시간에 그친 것은 F100\_H의 저항이 작아 시료를 통하여 흐르는

전류량이 많음에 따라 건전지의 용량이 급격하게 줄어들었기 때문으로 사료된다. 또한 표면온도와 환경온도(23.7℃) 간의 차이가 크게 벌어지면 서 대류 및 복사에 의한 열 손실 또한 발열의 지속성을 떨어뜨린 요인 중 하나로 판단된다. 반면 AF27\_H와 AF55\_H는 28℃ 및 26℃ 수준으로 표면온도는 다소 낮지만 20시간 이상 꾸준히 유지하여 우수한 발열 지속성을 보여주었다.

이와 같은 결과를 통하여 전류량이 한정될 때, 전도성에 따른 발열온도와 온도의 지속성이 서로 상반되는 경향을 보임을 확인하였다. 따라서 폴리피롤 섬유복합체를 활용함에 있어 최대 발열온도 및 지속시간을 고려하여 최종 사용 환경 및 목적에 적합하도록 선별하여 적용할 것을 제안한다.



**Figure 47.** Infrared thermal images(1h) and surface temperature change during 24 hours of the polypyrrole deposited cotton fabrics at 9V voltage.

#### 1.2.4. 산화제의 혼합비율에 따른 표면저항 및 발열성능 비교

산화제에 따른 폴리피롤 섬유복합체의 전기전도성과 발열성능을 종합적으로 살펴보기 위하여, APS와  $\text{FeCl}_3$ 의 혼합비율에 따른 표면저항과 발열량을 비교해 보았다. Figure 48은 APS와  $\text{FeCl}_3$ 의 몰 비율에 따른 표면저항과 10분간 9V의 전압을 시료에 인가했을 때의 표면 온도 증가량, 그리고 발열의 지속시간을 나타낸 그래프이다.

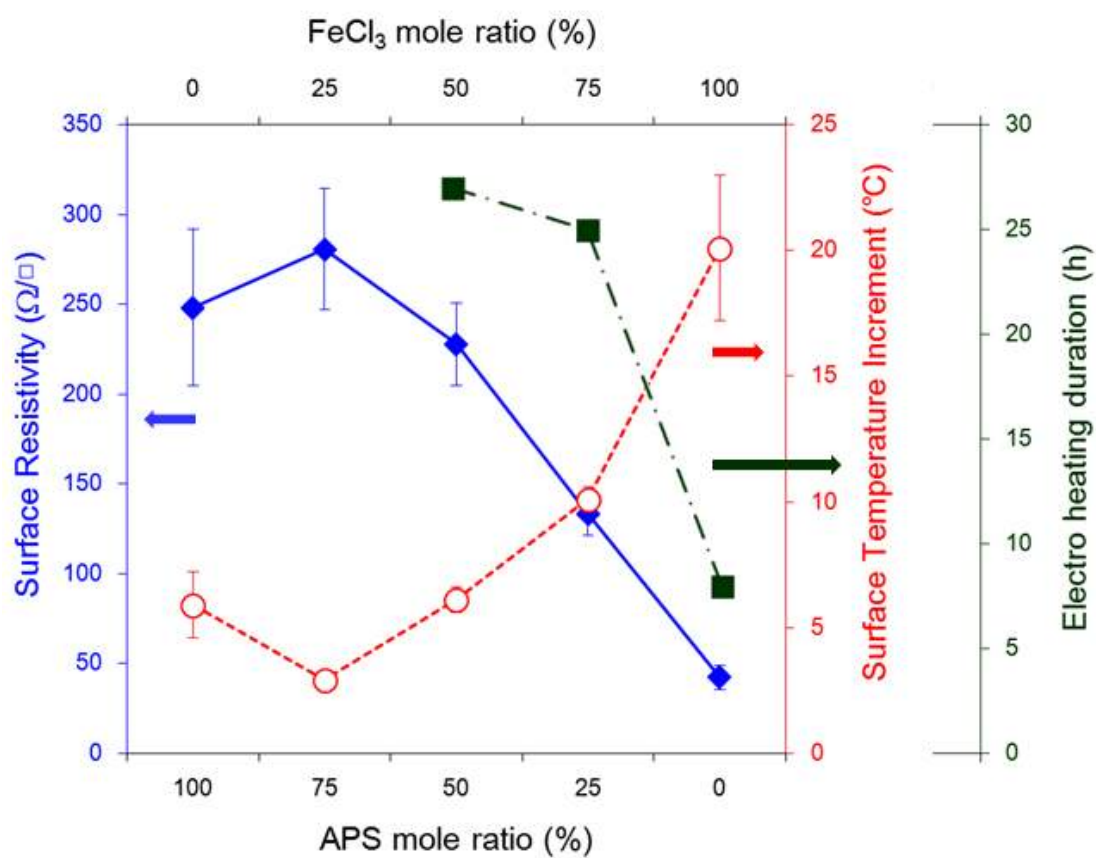
Figure 48을 살펴보면, 동일한 실험조건에서 산화제에 APS 비율이 감소하고,  $\text{FeCl}_3$  비율이 증가할수록 폴리피롤 섬유복합체의 표면저항은 감소하고, 전기발열에 의한 표면온도 상승은 증가하는 경향을 보였다. 다만 AF72\_H의 경우, 폴리피롤 구조 내 폴라론 뿐만 아니라 바이폴라론도 관찰되었고 도핑효율 또한 향상되었음에도 불구하고 A100\_H보다 낮은 전도성과 발열성능을 보여주었는데, 이는 혼합산화제로 폴리피롤의 증착 메커니즘이 변화하면서 면적물로의 증착량이 감소하였기 때문이다.

한편 표면저항과 발열에 의한 표면온도 증가량은 음의 상관관계를 나타냈다. 본 연구의 발열성능을 평가한 실험에서 모든 시료의 인가전압 및 시간은 동일하므로, 줄의 법칙에 의거하여 각 시료의 발열량은 표면저항이 낮을수록 증가한다. 따라서 산화제에  $\text{FeCl}_3$  비율이 증가할수록 폴리피롤 도핑효율이 증가하여 표면저항이 감소하므로, 줄의 법칙에 따라 전기 발열량은 증가하면서 표면저항 감소에 따라 각 시료의 표면온도가 비례적으로 상승한 것으로 사료된다.

종합적으로 전도성과 발열성능은  $\text{FeCl}_3$ 를 단독으로 사용한 F100에서 가장 우수하게 나타났으며, APS의 경우 단독으로 사용하는 것 보다  $\text{FeCl}_3$ 를 50% 이상 혼합하는 것이 유리하게 나타났다. 혼합산화제의 경우에는 산화제 내  $\text{FeCl}_3$ 의 비율이 증가할수록 낮은 표면저항으로 인하여

발열성능이 우수하게 나타났다.

그러나 발열성능의 지속성 측면에서 볼 때, 폴리피롤 섬유복합체에 일정한 전류가 지속적으로 흐르는 조건에서는 표면저항이 가장 낮은 F100\_H에서의 발열성능이 가장 우수했지만, 배터리와 같이 일정한 전기용량을 가진 경우 시료 내 투입되는 전류량이 많음에 따라 발열의 지속시간이 단축되는 단점을 보였다. 반면 혼합산화제인 AF55\_H와 AF27\_H는 비록 F100\_H보다 발열온도는 낮았지만, 발열의 지속시간은 길게 나타나 지속성 측면에서는 유리했다. 의류소재로서 본 소재를 활용하기 위해서는 휴대성이 필수적인 요소 중 하나이므로, 발열온도는 물론 발열의 지속성 또한 중요하다고 할 수 있다. 따라서 의류의 활용목적과 착용환경에 따라 발열온도 및 지속시간을 고려하여 발열성능이 우수한 F100\_H와 발열지속성이 좋은 AF27\_H를 전기전도성의 최적조건으로 선정하였다.



**Figure 48.** Conductivity and electrical heating properties of samples polypyrrole deposited with various ratios of APS:FeCl<sub>3</sub>.



### 1.3. 표면젖음성












#### 1.3.1. 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅에 따른 정적 접촉각

산화제에 따른 폴리피롤 섬유복합체의 표면 젖음성을 확인하기 위하여, 각 산화제 조건으로 폴리피롤을 면섬유에 증착시키고, 표면에너지가 낮은 dodecyltrimethoxysilane(DTMS) sol-gel 용액을 활용하여 표면을 소수화 코팅한 시료의 정적 접촉각을 측정하였다. 본 연구에서 표면소수화에 사용한 DTMS는 alkoxysilanes이긴 사슬 물질로 가수분해에 기초하여 실리카 물질을 만들기 때문에 표면에너지를 낮추는 데 유리하다 [69].

Table 10은 폴리피롤 증착만 처리한 시료와 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅을 진행한 시료의 접촉각을 나타낸 것이다.

우선 정련만 된 미처리 면직물(UC)의 경우 물방울을 떨어뜨리자마자 0.05초 만에 즉각 흡수되어 접촉각  $0^\circ$ 를 기록하였다. 면은 대표적인 친수성 섬유로 셀룰로오스 섬유로 구성되며 표면에 수많은 친수기(hydroxyl group)가 분포되어 있어 매우 우수한 흡수성을 보여준다[64]. 그러나 미처리 면직물을 소수화 코팅으로 표면에너지를 낮췄을 경우, Table 10에 서와 같이  $146.9 \pm 2.8^\circ$ 의 높은 접촉각으로 소수성을 나타내었다. 면직물은 평균  $10 \sim 15 \mu\text{m}$  굵기로 마이크로 수준의 셀룰로오스 섬유가 수없이 많이 교차되어 있으며, 이는 물방울과 셀룰로오스 섬유 사이에 공기주머니를 형성함으로써 발수성을 향상시키는 주요한 거칠기로 작용한다[64]. 따라서 면직물 자체가 가지는 고유의 마이크로 거칠기는 표면에너지를 낮추는 것만으로도 소수성을 달성하기에 충분하였던 것으로 사료된다.

**Table 10.** Water contact angles of samples after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating

	UC	A100	AF72	AF55	AF27	F100
Polypyrrole deposited cotton samples (P)	–	45.7±49.1°	49.2±5.5°	104.9±9.1°	128.6±13.9°	132.4±12.2°
Image	–					
Polypyrrole deposited + Hydrophobic coated cotton samples (H)	146.9±2.8°	160.5±2.5°	161.9±2.3°	165.2±1.8°	161.6±2.1°	161.6±2.2°
Image						

면직물 표면에 폴리피롤을 증착한 후 접촉각을 측정한 결과, 산화제 조건에 따라 서로 다른 젖음성을 보여주었다. A100\_P는  $45.7 \pm 49.1^\circ$ , AF72\_P는  $49.2 \pm 5.5^\circ$ , AF55\_P는  $104.9 \pm 9.1^\circ$ 로 친수성을 나타냈고, AF27\_P는  $128.6 \pm 13.9^\circ$ , F100\_P는  $132.4 \pm 12.2^\circ$ 로 소수성을 나타냈다. 반면 폴리피롤 증착 시료에 소수화 코팅으로 표면에너지가 감소시킨 후 접촉각을 측정한 결과, A100\_H는  $160.5 \pm 2.5^\circ$ , AF72\_H는  $161.9 \pm 2.3^\circ$ , AF55\_H는  $165.2 \pm 1.8^\circ$ , AF27\_H는  $161.6 \pm 2.1^\circ$ , F100\_H는  $161.6 \pm 2.2^\circ$ 로 나타나 모든 시료가 접촉각  $150^\circ$  이상의 초소수성을 나타내었다.

산화제 조건에 따라 젖음성이 다른 이유는 2가지로 살펴볼 수 있다. 하나는 폴리피롤의 화학적 성분변화에 따른 표면에너지의 차이 때문이고, 다른 하나는 폴리피롤 증착에 따라 물리적으로 형성된 이중구조의 표면 거칠기 때문이다.

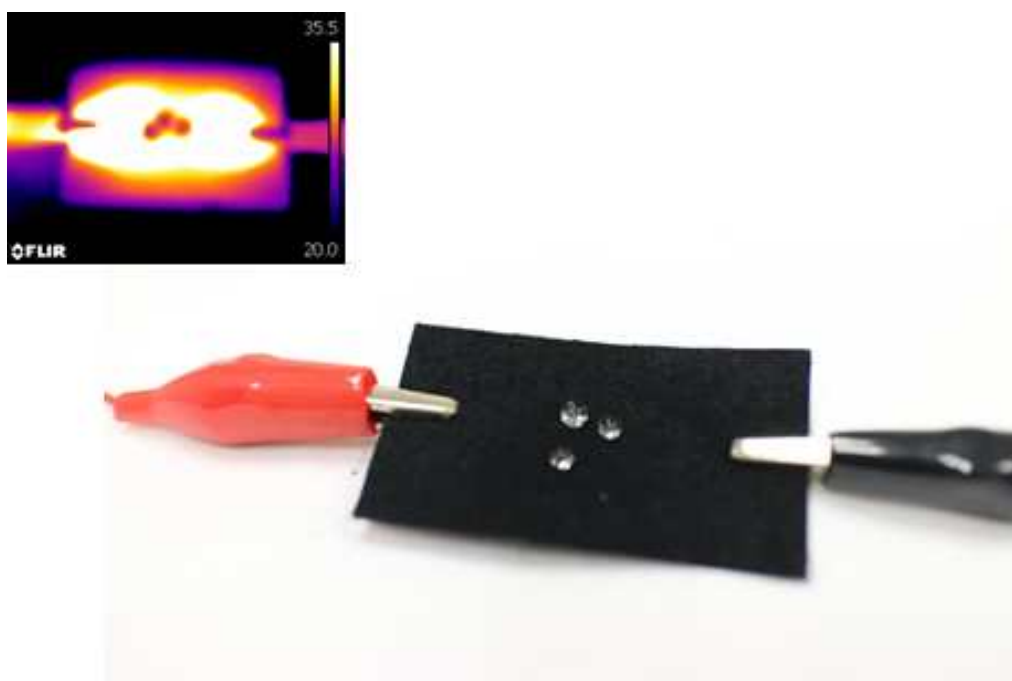
전도성 고분자인 폴리피롤은 양이온으로 하전된 컨쥬게이트 백본과 음으로 하전된 카운터이온(counter-ion)으로 구성되어 있으며, 도핑수준 및 카운터이온의 특성에 따라 친수성에서 소수성까지 다양한 범위의 젖음성을 가진다[8, 94]. 일반적으로 도핑되지 않은 중성의 폴리피롤 고분자는 약  $32.1 \text{ mJ/m}^2$ 의 낮은 표면 에너지를 갖는 반면, 도핑된 고분자는 라디칼 양이온과 음이온의 존재로 인하여 중성상태보다 높은 표면 에너지를 갖는다[95-97]. 또한 도핑된 폴리피롤 고분자의 표면 에너지는 PPy-Cl이  $42 \text{ mJ/m}^2$ , PPy-dodecyl sulfate가  $53 \text{ mJ/m}^2$ , PPy-SO<sub>4</sub>가  $57.8 \text{ mJ/m}^2$ , PPy-NO<sub>3</sub>가  $61.2 \text{ mJ/m}^2$ 로 도핑 되는 분자의 수분특성이나 농도, 라디칼 양이온과 음이온에 의한 전기적 특성에 따라 다르게 나타난다[96].

본 연구에서는 산화제 조건에 따라 폴리피롤의 카운터이온이 달라지는데, AQSA-Na의 술폰산 도판트와 FeCl<sub>3</sub>의 Cl<sup>-</sup>가 카운터 이온으로 작용한다. 이때 Cl<sup>-</sup>가 도핑된 조건이 보다 낮은 표면 에너지의 폴리피롤을

형성함에 따라  $\text{FeCl}_3$ 의 함량이 증가할수록 폴리피롤의 표면에너지는 낮아지며, 결과적으로 소수성을 띤다고 추론할 수 있다. 이러한 이유로 산화제 조건에 따라 폴리피롤이 증착된 면섬유의 접촉각은 Table 10에서와 같이 A100\_P에서 F100\_P 방향으로  $\text{FeCl}_3$ 의 함량이 증가할수록 점차 증가하였다. 또한 앞서 FT-IR 및 XPS 분석 결과와 같이 APS가 포함된 산화제 조건에서는 고분자 컨쥬게이션 주쇄의 과산화로 인하여 카르보닐 그룹이 형성됨으로써 물에 대한 친수성이 커져 접촉각이 낮게 나타난 것으로 풀이된다[71, 86].

하지만 이후, 소수화 코팅으로 표면에너지를 일괄적으로 낮추게 되면 폴리피롤이 가지는 화학적 특성의 차이는 접촉각에 영향을 미치지 못한다. 따라서 소수화 코팅으로 인한 접촉각의 변화는 면섬유 표면에 물리적으로 형성된 표면 거칠기로 인한 것으로 판단된다. 앞서 살펴본 바와 같이 산화제 조건에 따라 A100이  $254 \pm 71\text{nm}$ , AF72가  $77 \pm 10\text{nm}$ , AF55는  $86 \pm 14\text{nm}$ , AF27은  $81 \pm 11\text{nm}$ , F100은  $167 \pm 27\text{nm}$ 로 약 81~254nm 수준의 폴리피롤 입자가 면직물 표면에 형성되었다. 면직물은 경·위사가 교차하면서 반복적인 조직점을 보유하고 있고, 직물을 구성하는 실은 여러 다발의 스테이플 사로 구성되어 있으므로 직물 특유의 마이크로 수준의 표면 거칠기를 가지고 있다[60]. 따라서 면직물에 의하여 자연스럽게 형성된 마이크로 거칠기 위에 폴리피롤 중합에 따른 나노 수준의 거칠기가 만들어지면서, 초소수성 표면을 위한 물리적인 이중구조가 형성됨에 따라 물방울과의 접촉면을 줄여 접촉각을 향상시킨 것으로 풀이된다.

결과적으로 폴리피롤 증착을 통해 만들어진 이중 거칠기의 표면 구조와 소수화 코팅을 통하여 낮은 표면에너지가 조합되면서 모든 시료가 접촉각  $150^\circ$  이상을 기록하였다. 또한 Figure 49에서와 같이 시료에 전류를 흘려 발열성능을 구현하는 가운데에서도 표면은 초소수성을 유지하는 것을 확인하였다.



**Figure 49.** Electrical heating effect and superhydrophobicity of polypyrrole deposited cotton fabric(F100\_H).

### 1.3.2. 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅에 따른 shedding angle

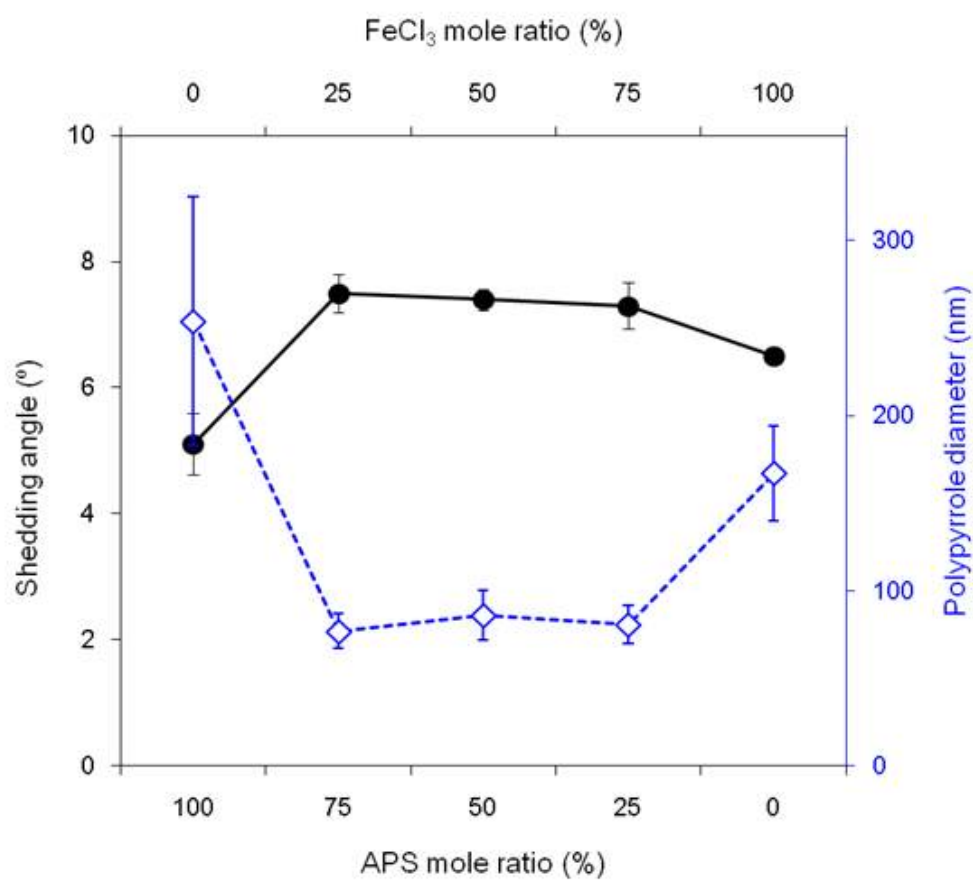
표면 소수화에 따른 물방울에 대한 자가 세정 효과를 평가하기 위하여 shedding angle을 측정하였으며, 그 결과는 Table 11과 같다. Shedding angle은 Zimmerman[59]이 제안한 방법으로 정적 접촉각으로 판단하기 어려운 초소수성 표면에 대하여 변별력 있게 판단할 수 있는 동적 접촉각 측정방법이다. Park 등[60]은 shedding angle이 표면 젖음성에 영향을 미치는 표면 거칠기의 효과를 보다 명백하게 확인할 수 있는 지표라 하였으며, 특히 물방울의 roll-off에는 나노 수준의 거칠기가 필수적이라고 지적하였다. 따라서 shedding angle 분석을 통하여, 접촉각으로 크게 변별력이 없었던 산화제 처리에 따른 표면 거칠기의 효과를 보다 분명하게 확인할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 11과 같이 폴리피롤을 증착하지 않은 미처리 면직물에 소수화 코팅을 진행한 경우에는  $32.2 \pm 1.4^\circ$ 의 shedding angle을 기록하였다. Shedding angle이 높다는 것은 물방울과 표면 사이의 강한 접착력(adhesive effect)이 있음을 의미한다. 접착력이 높은 것은 스테이플사로 구성된 면섬유의 마이크로 거칠기로 인하여 섬유표면과 물방울이 넓은 접촉면적을 가져 두 계면 간 강한 인력이 발생했기 때문이다[64].

한편, 폴리피롤을 증착한 전도성 섬유복합체의 소수화 코팅에 따른 shedding angle은 A100\_H가  $5.1 \pm 0.5^\circ$ , AF72\_H가  $7.5 \pm 0.3^\circ$ , AF55\_H가  $7.4 \pm 0.2^\circ$ , AF27\_H는  $7.3 \pm 0.4^\circ$ , F100\_H가  $6.5 \pm 0.1^\circ$ 로 모든 시료에서  $10^\circ$  미만의 값을 기록하여 초소수성 표면을 달성하였다. 산화제 처리 조건에 따라서는 단독산화제 조건인 A100\_H와 F100\_H가 혼합산화제 조건인 AF72\_H, AF55\_H, AF27\_H보다 더 낮은 shedding angle을 나타내어 초소수성 표면에 보다 효과적임을 확인하였다.

**Table 11.** Shedding angle of samples after hydrophobic coating

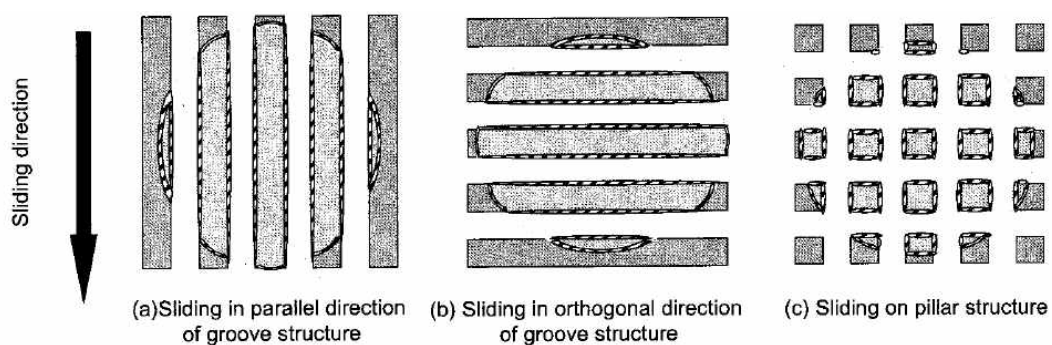
HC	A100_H	AF72_H	AF55_H	AF27_H	F100_H
$32.2 \pm 1.4^\circ$	$5.1 \pm 0.5^\circ$	$7.5 \pm 0.3^\circ$	$7.4 \pm 0.2^\circ$	$7.3 \pm 0.4^\circ$	$6.5 \pm 0.1^\circ$



**Figure 50.** Polypyrrole diameter and shedding angle change with various ratios of oxidants.

산화제 조건에 따른 shedding angle의 차이는 면직물 표면에 형성된 폴리피롤 입자에 의한 나노 수준의 거칠기 차이 때문으로 풀이된다. Figure 50은 산화제 혼합비율에 따른 폴리피롤 입자의 지름과 shedding angle의 변화를 나타낸 그래프이며, 이를 통하여 폴리피롤 입자의 크기와 shedding angle이 부적인 선형관계에 있음을 확인할 수 있다.

Yoshimitsu 등[97]는 나노 구조에 따른 sliding angle의 특성을 살펴보고자 지름은 동일하지만 높이가 각각  $14\mu\text{m}$ 와  $53\mu\text{m}$ 인 나노 필러를 실리콘 웨이퍼 위에 구현하고, 물방울 무게에 따른 sliding angle의 변화를 관찰하였다. 그 결과 7mg의 물방울에서는 두 나노필러의 sliding angle이 유사하였으나, 물방울의 무게가 12mg으로 증가하면  $53\mu\text{m}$ 의 나노 필러는 sliding angle이 감소한 반면,  $14\mu\text{m}$ 의 나노필러는 오히려 증가하는 것을 확인하였다. 이에 대하여 저자는 물방울이 중력에 의하여 필러 사이로 침투함으로써 Cassie 상태에서 Wenzel 상태로 전이되었기 때문으로 설명하였다. 또한 나노구조의 구성에 따라서도 물방울의 roll-off 현상은 달라졌다. Figure 51과 같이 나노구조를 다르게 구성하였을 때, sliding angle은 (b)-(c)-(a) 순으로 낮게 나타났는데, 이러한 현상은 물방울의 roll-off 방향에 따른 고체-액체-기체의 3가지 상이 이루는 접촉면의 길



**Figure 51.** Schematic illustration of the three-phase contact line from the top view[95].



이와 연속성 차이의 결과로 판단하였다. 즉, 3상의 접촉면의 길이가 짧고 구성이 연속적으로 이어질수록 sliding angle을 낮추는 데 보다 효과적인 표면이라고 설명하였다. 이에 접촉각을 향상시키기 위해서는 3상의 접촉면을 감소시키는 것이 중요하지만, sliding angle을 줄이기 위해서는 3상의 접촉 형태와 연속성이 중요하다고 언급하였다.

비록 sliding angle과 shedding angle의 측정방법이 상이하기는 하지만 선행연구 결과에 비추어 볼 때, 본 연구에서 단독산화제 조건이 혼합산화제 조건보다 더 낮은 shedding angle을 기록한 것은 면섬유 표면에 형성된 폴리피롤 입자에 의한 나노 거칠기가 Cassie 상태를 형성하고, 고체-액체-기체의 3상의 적절한 구성을 유도했기 때문으로 풀이된다. A100 산화제를 사용한 경우 약 254nm의 폴리피롤 입자가 형성되었는데, 이 크기가 평균 10~15 $\mu$ m의 굵기를 가지는 면섬유와 적절한 이중구조의 거칠기를 구성함으로써 물방울과의 접촉면적을 줄이고 Cassie 상태를 이루게 되어 가장 낮은 shedding angle을 기록한 것으로 판단된다. 반면, 폴리피롤의 입자 크기가 줄어들수록 마이크로 표면에 형성된 나노 구조의 높이가 낮고 거칠기가 균일하게 분포함에 따라 물리적인 이중구조의 거칠기가 효과적으로 구현되지 못했을 것으로 추정된다. 그 결과, 물방울이 폴리피롤 입자 사이로 쉽게 침투하여, Wenzel 상태를 이루므로써 고체 표면과의 접촉면을 증가시켜 물방울이 쉽게 roll-off 되지 못한 것으로 판단된다.

비록 폴리피롤 입자에 따른 표면 거칠기에 의하여 산화제 처리 조건에 따른 shedding angle의 차이를 보이기는 하였지만 모든 조건에서 10° 미만의 shedding angle을 기록하여 초소수성 표면을 이루었으므로 향후 self-cleaning과 같은 추가적인 성능을 구현하기에 무리가 없을 것으로 기대된다.

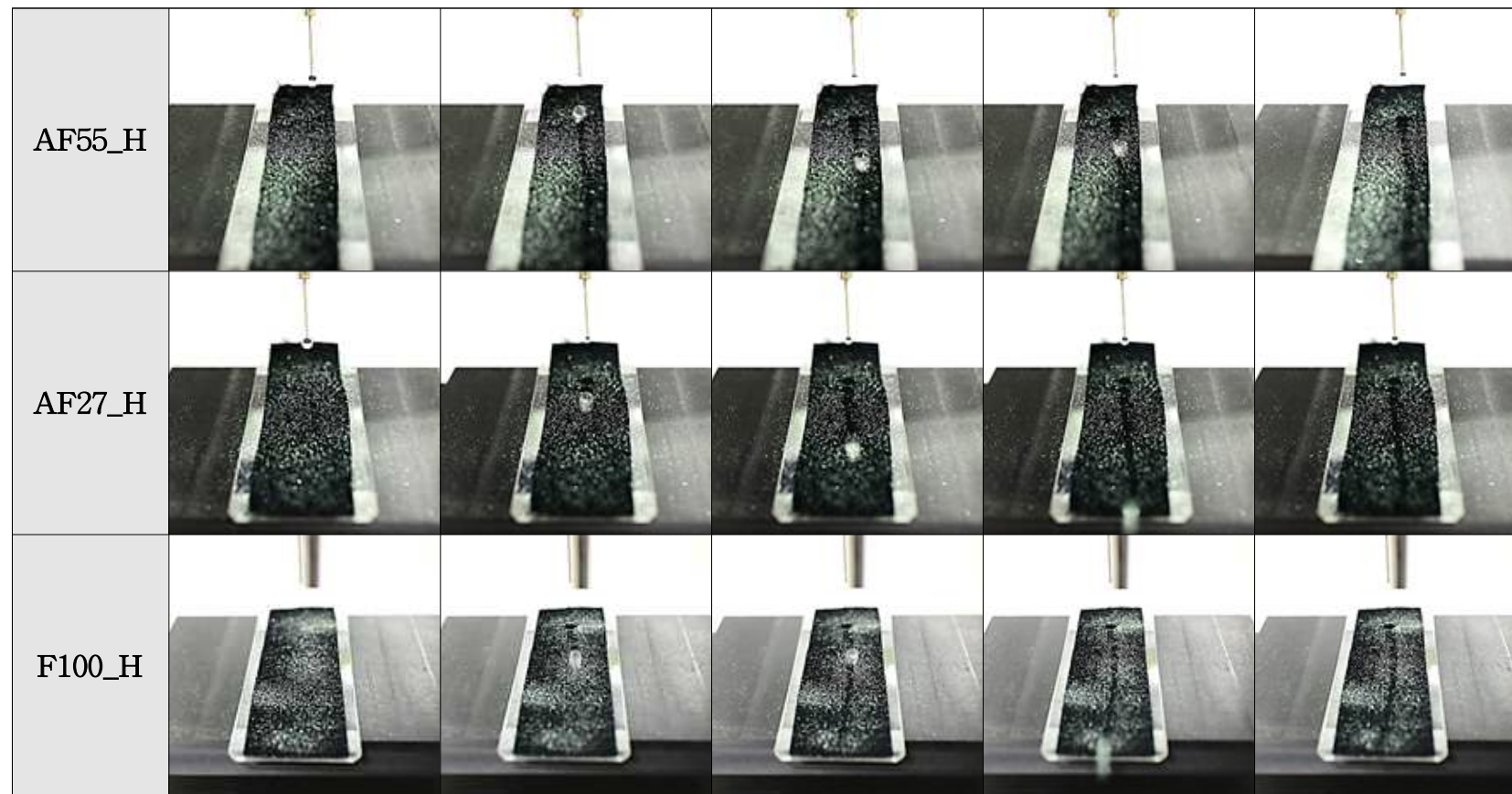
### 1.3.3. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 self-cleaning 특성

다양한 표면은 자연적으로 점차 오염되고, 이에 세척이라는 과정을 필요로 하게 된다. 세척과정에서 사용되는 세제와 같은 화학물질은 환경에 부정적인 영향을 미치기 때문에 스스로 깨끗하게 정화되거나 방오 성능을 갖는 소재에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히 ‘self-cleaning clothes’와 같은 self-cleaning 기능을 가진 섬유에 대한 연구들은 지난 수 년 간 지속적으로 진행되고 있다[98].

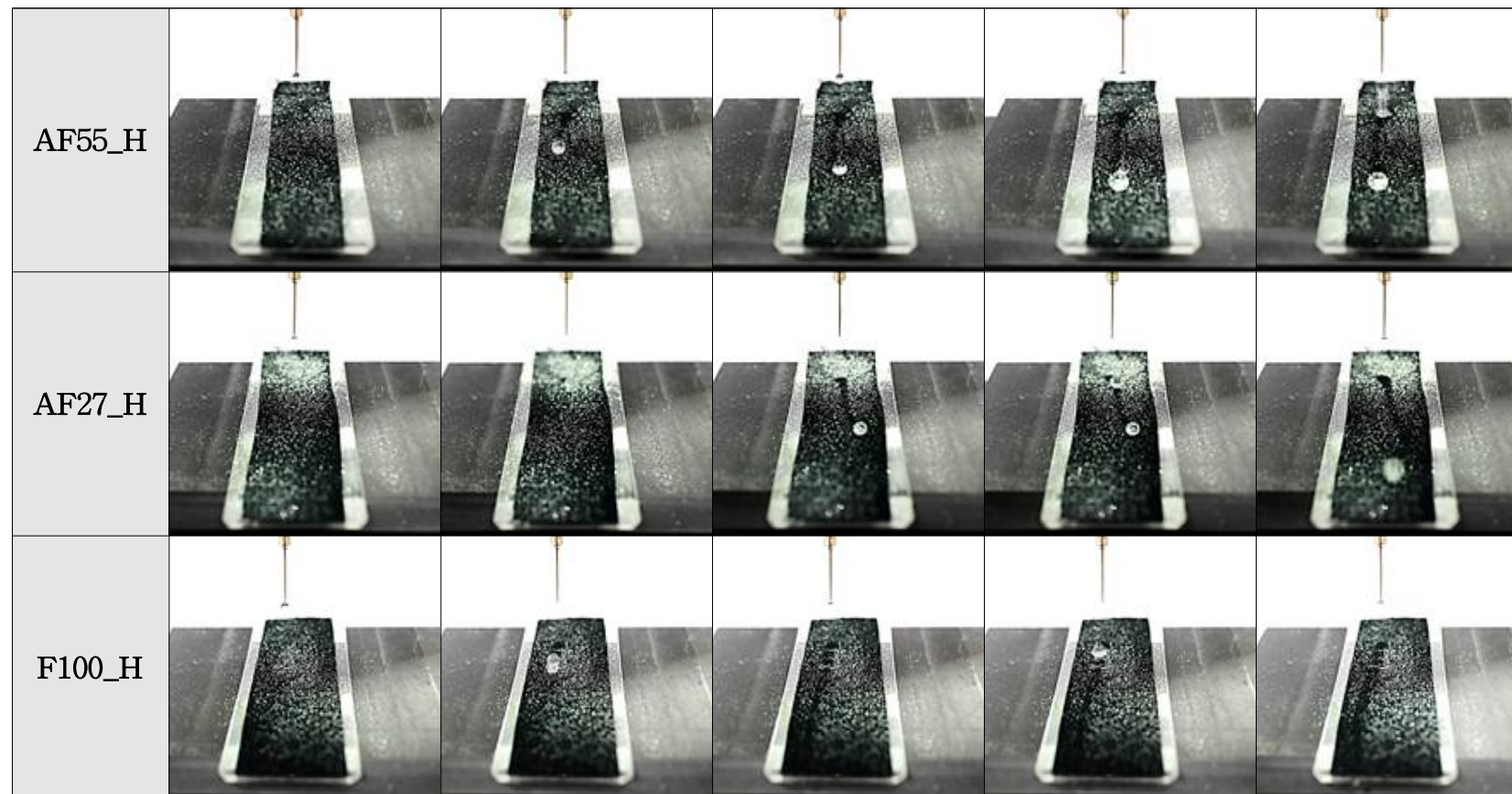
초소수성 표면의 대표라 할 수 있는 연잎은 물방울의 roll-off 현상으로 표면에 붙은 오구를 제거하는 self-cleaning(자가세정효과)을 가진다. 여기에서 self-cleaning이란 초소수성에 기초하여 작은 기울기 각에서도 물방울이 쉽게 표면의 오구를 제거할 수 있는 표면으로 정의된다[99-102]. 자가세정효과에는 오구의 성질 및 입자크기, 낙하하는 물방울의 운동에너지 등 다양한 변수들이 영향을 미친다고 보고되고 있다[54].

초소수성 표면에 의한 self-cleaning 특성을 평가하기 위하여 silicon carbide 입자를 시료 위에 뿌리고 물방울을 떨어뜨려 물방울의 roll-off에 따른 고체 입자의 제거현상을 육안으로 관찰하였다. 실험은 전도성과 초소수성을 모두 만족시킨 AF55\_H, AF27\_H, F100\_H 3가지에 대하여 실시하였으며, shedding angle 측정 결과에 기초하여 tilting angle을 5°, 7°, 10°로 구분하여 기울기 각에 따른 self-cleaning 현상을 살펴보았다.

Figure 52, 53 및 54는 각각 10°와 7°, 5°의 기울기에서 시료 위에 물방울을 떨어뜨리고, 물방울의 roll-off에 의하여 표면의 오구가 제거되는 self-cleaning 현상을 동영상으로 촬영한 다음, 0.5초 간격으로 캡처한 이미지를 나타낸 것이다.



**Figure 52.** Images of self-cleaning effect by water at tilting angle 10°.



**Figure 53.** Images of self-cleaning effect by water at tilting angle 7°.

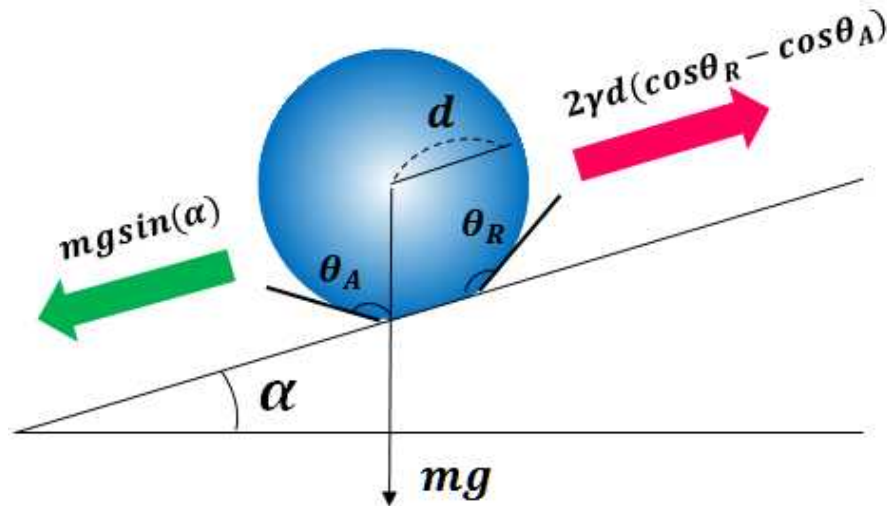


**Figure 54.** Images of self-cleaning effect by water at tilting angle 5°.

물방울의 roll-off에 의하여 self-cleaning 특성을 구현하기 위해서는 높은 접촉각뿐만 아니라 낮은 접촉각 히스테리시스(contact angle hysteresis)를 가져야 한다[54-60]. 접촉각 히스테리시스는 동적접촉각에서 전진각(advancing angle,  $\theta_A$ )과 후진각(receding angle,  $\theta_R$ )의 차이를 말하며, 이 때, 전진각은 물방울이 굴러 떨어지기 시작할 때의 앞부분의 각도를, 후진각은 뒷부분의 각도를 가리킨다. 따라서 접촉각 히스테리시스(contact angle hysteresis)가 작을수록 물방울이 잘 굴러 떨어져 우수한 자가 세정 효과를 발휘한다.

Self-cleaning 특성이 발현되는 기울어진 표면에서 물방울의 roll-off 현상은 Figure 55와 같이 물방울에 가해지는 중력과 물방울과 고체 표면 사이의 접착력(pinning force)에 의하여 결정된다. 물방울이 고체 표면에서 굴러 떨어지지 않고 머물러 있을 때, 중력과 접착력의 관계는 식 (11)와 같이 표현할 수 있다[101, 102].

$$mg\sin(\alpha) = 2\gamma d(\cos\theta_R - \cos\theta_A) \quad (11)$$



**Figure 55.** Schematic view of water droplet on a tilted surface.



이 때  $m$ 는 물방울의 질량을,  $g$ 는 중력가속도,  $\alpha$ 는 표면의 기울어진 각(tilting angle)을 의미한다.  $\gamma$ 은 물방울의 표면장력,  $d$ 는 물방울의 반지름,  $\theta_A$ 와  $\theta_R$ 은 각각 전진접촉각과 후진접촉각이다.

식에 따라서 접촉각 히스테리시스가 작거나 표면의 기울기 각이 크면 중력이 pinning force보다 커져 물방울의 roll-off가 일어나는 반면, 접촉각 히스테리시스가 크거나 표면의 기울기 각이 작으면 중력보다 pinning force가 커져서 물방울이 굴러 떨어지지 않고 표면에 머무르게 된다.

Self-cleaning 실험 결과,  $10^\circ$ 의 기울기에서는 3가지 시료 모두에서 물방울의 roll-off에 의하여 면직물 표면에 부착되었던 silicon carbide가 표면으로부터 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 이 때 물방울이 굴러간 거리는 모두 2cm 이상이였다. 오구 입자로 사용한 silicon carbide는 친수성을 가지며, 초소수성 표면보다는 물방울과의 친화력이 크다[54]. 이에 따라 고체 입자가 쉽게 물방울에 흡착되어 표면으로부터 제거된 것으로 판단된다.

기울기를  $7^\circ$ 로 떨어뜨렸을 경우, F100\_H는  $10^\circ$  조건과 동일하게 물방울이 2cm 이상 굴러 떨어지면서 self-cleaning 현상을 보였으나, AF27\_H와 AF55\_H는 물방울의 roll-off에 의한 오구 입자의 제거가 불완전하게 나타났다. 물방울이 굴러 떨어진 거리는 AF27\_H가 평균  $1.4 \pm 0.1$ cm, AF55\_H는 평균  $1.3 \pm 0.2$ cm으로 물방울이 고체 입자를 흡착하여 굴러가기는 했지만 얼마 가지 못하고 중간에 멈춤으로써 self-cleaning 효과를 구현하지는 못하였다. 이는 시료 표면과 물방울 사이의 접착력이 중력보다 크게 작용하면서 물방울의 roll-off를 저지했기 때문으로 추측된다. Shedding angle 측정 결과, AF27\_H와 AF55\_H는  $7.3^\circ$ 와  $7.4^\circ$ 로 표면의 기울기각보다 높은 값을 기록하였으며, 이에 따라 중력이 표면과의 접착력보다 작아지면서 물방울의 roll-off 현상이 일어

날 수 있는 없었던 것으로 풀이된다.

기울기를 5°인 조건에서는 3가지 시료 모두에서 물방울의 roll-off 현상을 관찰할 수 없었다. 이는 모든 시료의 shedding angle이 5° 이상으로 roll-off가 일어날 수 없는 조건이기 때문이다. 물방울 적하 후, F100\_H는 평균  $1.2 \pm 0.3\text{cm}$ , AF27\_H는  $0.6 \pm 0.3\text{cm}$ , AF55\_H는  $0.5 \pm 0.1\text{cm}$ 의 거리를 굴러가다가 멈추어 시료에 따른 차이를 보였다.



#### 1.3.4. 산화제의 혼합비율에 따른 표면젖음성 비교

산화제에 따라 달리 형성한 표면 거칠기에 따른 폴리피롤 섬유복합체의 젖음성을 종합적으로 살펴보기 위하여, Figure 56에 APS와  $\text{FeCl}_3$ 의 혼합비율에 따른 접촉각과 shedding angle을 비교해 보았다.

폴리피롤이 증착된 면직물의 젖음성은 섬유 표면에 형성된 폴리피롤 입자로 인한 나노 거칠기에 의하여 좌우된다. 폴리피롤 입자의 지름이나 거칠기의 분포는 면섬유 표면에서의 폴리피롤 현장 중합에 따라 달라지며, 이 때 산화제의 특성에 따라 폴리피롤의 핵생성 메커니즘 및 성장 속도를 다양하게 조절할 수 있다[22, 39].

Figure 56을 살펴보면, 접촉각은 APS와  $\text{FeCl}_3$ 를 단독으로 사용하는 것 보다 일정 비율로 혼합하여 사용하는 것이 다소 유리한 것으로 나타났다. APS와  $\text{FeCl}_3$ 를 50:50으로 혼합한 AF55\_H 조건이 가장 높은 접촉각을 기록하였다. 반면, shedding angle은 접촉각과는 반대로 산화제를 단독으로 사용하는 것이 혼합하는 것보다 유리하게 나타났다.

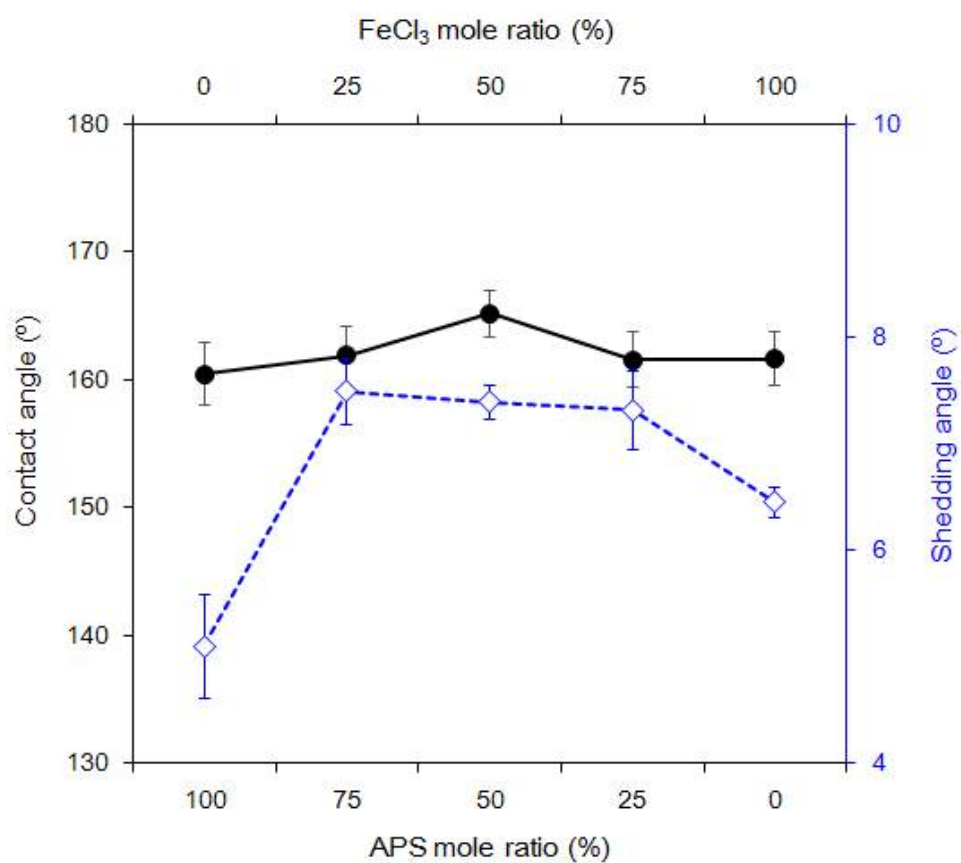
Jeremiah Toster와 David Lewis[100]는 PDMS에 58~1,428nm의 실리카 입자를 분산시켜 스핀코팅 방식으로 만든 필름의 나노 거칠기에 따른 접촉각 및 기울기각을 연구하였다. 그 결과 접촉각은 나노 입자의 지름에 따른 영향이 거의 나타나지 않고 일정 수준을 유지하였다. 반면 기울기각의 경우, 58nm의 입자가 코팅된 필름에서는 90°로 높았던 것이 1,428nm 입자의 필름에서는 22°로 감소함으로써, 나노 입자의 크기가 증가할수록 Wenzel에서 Cassies 상태로 물방울과의 접촉 상태가 전이됨을 발견하였다.

또한 표면 거칠기의 규칙성에 따른 초소수성 표면의 기울기각을 평가한 Simmon 등[101]의 연구에서도 접촉각은 표면 구조의 규칙성이나 모

양보다는 물방울과 고체 표면의 접촉면의 비율에 따라 달라지며 접촉 면적이 작을수록 접촉각은 높게 나타났다. 하지만 기울기각의 경우, roll-off 방향에 대한 거칠기의 불규칙성이 증가할수록 기울기각은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 표면구조가 불규칙할수록 고체-액체-기체의 접촉면 구성이 다양하게 배열되어 3상 간 강한 인력이 작용함에 따른 결과라고 설명하였다. 그리고 나노 입자의 간격이  $20\mu\text{m}$ 보다는  $10\mu\text{m}$ 로 좁은 구조에서 기울기각이 더 크게 나타났는데, 이 또한 나노 입자 간 간격이 좁을수록 3상 간 접촉면에서의 인력이 더 크게 작용했기 때문이었다.

따라서 본 연구에서 산화제에 따라 다양하게 형성된 나노 거칠기에 따른 접촉각은 물방울과 섬유 표면의 접촉면의 비율에 따라 달라지며, 폴리피롤의 입자가 작은 혼합산화제가 단독산화제와 비교하여 물방울과의 접촉 면적이 더 작아 접촉각이 다소 높게 나타난 것으로 사료된다. 그러나 shedding angle의 경우, 혼합산화제보다는 단독산화제인 A100\_H와 F100\_H가 유리하게 나타났는데 이는 폴리피롤 입자가 더 크게 형성되어 물방울과 Cassie 상태를 이룸으로써, 고체-액체-기체 사이의 인력이 작아 물방울이 상대적으로 쉽게 굴러 떨어질 수 있었던 것으로 추정된다.

결과적으로 물에 대한 젖음성 측면에서는 APS와  $\text{FeCl}_3$ 의 비율에 따라 접촉각과 shedding angle이 서로 상반되는 결과를 보였으며, 본 연구에서 접촉각은 AF55\_H가, shedding angle은 A100\_H가 가장 우수한 값을 나타냄을 확인하였다.



**Figure 56.** Wettability of samples polypyrrole deposited with various ratios of APS / FeCl<sub>3</sub>.

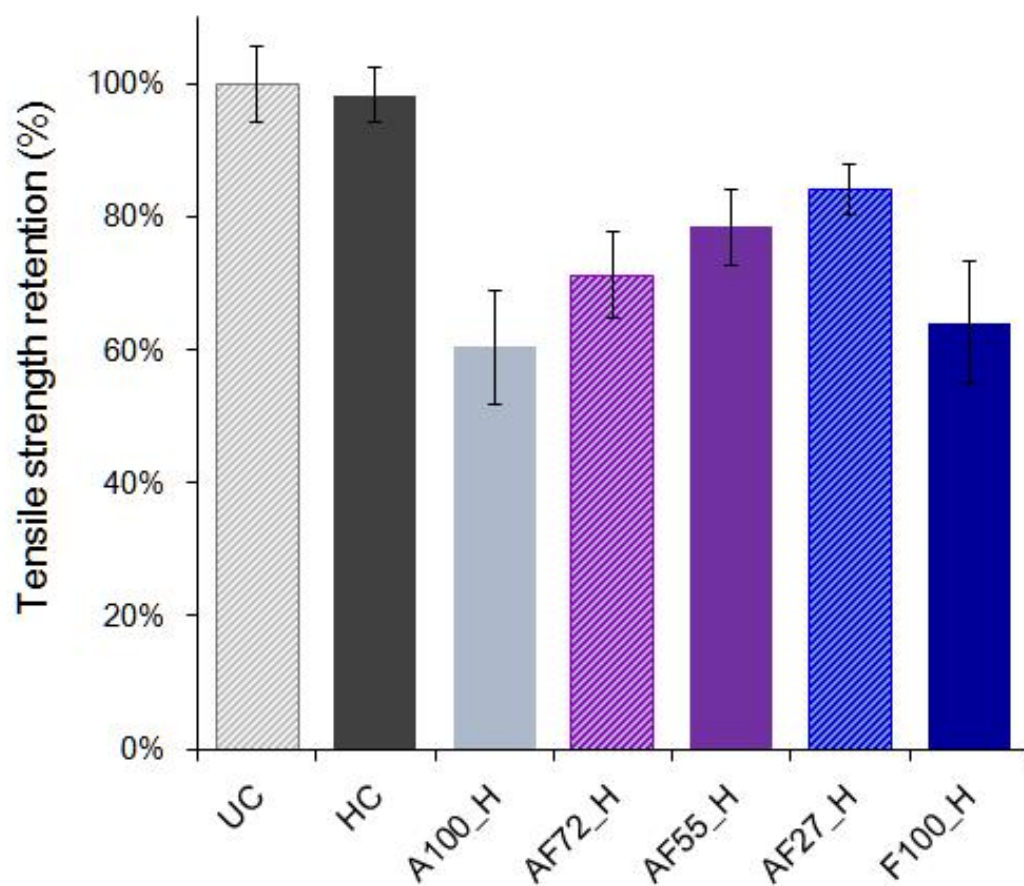
## 1.4. 물리적 성질

### 1.4.1. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 인장강도

인장강도란 직물이 잡아당기는 힘에 대하여 견디는 능력으로, 섬유 소재의 역학적 특성을 평가하기 위하여 기본적으로 사용되는 물리적 성질이다[70]. 전도성 및 소수성을 가지는 의류소재는 기능성은 물론, 유연성 및 강도 등 본래의 특성을 유지해야만 한다. 그러나 폴리피롤의 증착 과정과 소수화 코팅 공정에서 발생하는 다양한 물질과의 상호작용에 의하여 면섬유의 물성은 변화할 수 있으므로 이에 대한 고찰이 필요하다.

이에 폴리피롤 증착과 소수화 코팅이 면섬유의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 처리 조건에 따른 인장강도를 측정하였으며, 미처리 면직물 대비 인장강도의 유지율을 Figure 57에 나타내었다.

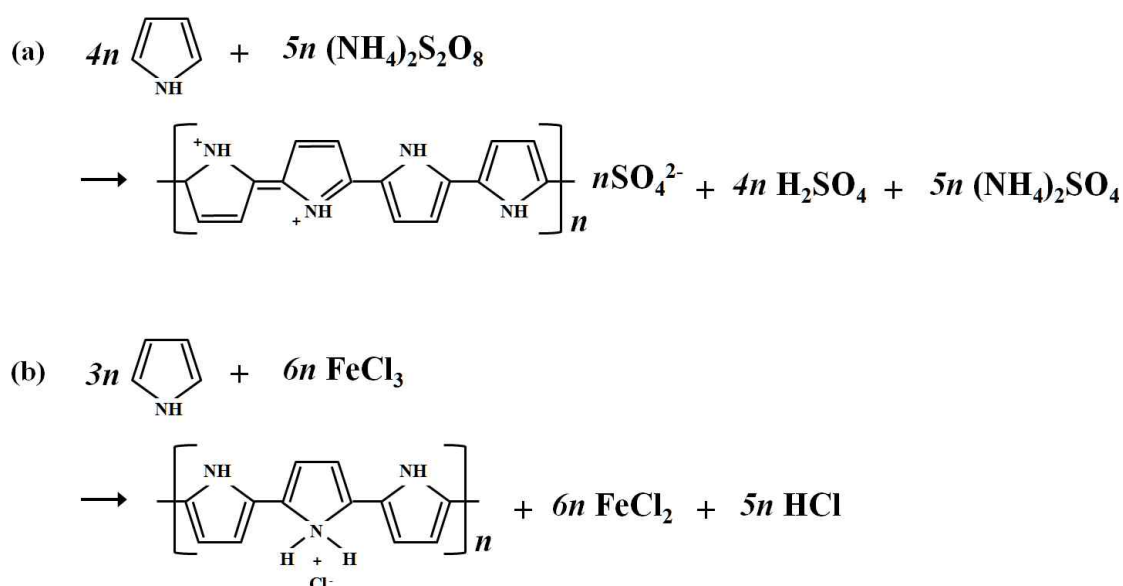
인장강도 측정 결과, 미처리 면직물의 tensile strength는  $181 \pm 10\text{N}$ 을 기록하였다. 반면 면직물 표면에 소수화 코팅을 진행하면 실의 자유도가 감소함에 따라 인장강도가 다소 떨어져 98% 수준인  $178 \pm 7\text{N}$ 의 강도를 나타냈다. 한편, 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅한 시료의 경우 모든 조건에서 인장강도가 감소하는 현상을 보였다. 산화제 조건에 따라 A100\_H는  $109 \pm 9\text{N}$ (60%), AF72\_H는  $129 \pm 8\text{N}$ (71%), AF55\_H는  $142 \pm 8\text{N}$ (78%), AF27\_H는  $152 \pm 6\text{N}$ (84%), F100\_H는  $116 \pm 11\text{N}$ (64%)을 기록하여 미처리 면직물 대비 60~84% 수준의 인장강도를 나타냈다. 전반적으로 단독산화제 조건이 60% 수준으로 면직물의 물성을 크게 저하시킨 반면, 혼합산화제 조건은 상대적으로 강도 유지율이 높았으며, 특히 AF72\_H, AF55\_H, AF27\_H 순으로 APS의 혼합비율이 감소함에 따라 인장강도는 더 높게 나타났다.



**Figure 57.** Tensile strength of the cotton fabrics after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating.

면섬유 표면에서의 폴리피롤 현장중합 방식은 면섬유와 폴리피롤의 결합력을 높여 내구성 있는 폴리피롤 레이어를 형성할 수 있다는 장점을 지닌다. 하지만 산화제로 사용되는  $\text{FeCl}_3$ 는 가수분해로 인하여  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 형성하게 되는데, 이것이 면섬유 내 수소 결합을 공격함으로써 물성저하를 유발할 수 있다고 알려져 있다[20]. 본 연구에서도  $\text{FeCl}_3$ 를 단독으로 사용한 F100\_H의 경우, 미처리 시료 대비 약 64% 수준의 강도를 유지하여 폴리피롤 증착으로 인한 물성저하를 나타냈다. 이에 선행연구에서는 섬유의 물성저하를 예방하기 위하여  $\text{FeCl}_3$ 보다 APS를 산화제로 사용할 것을 제안하기도 하였다[17].

하지만 본 연구에서는 선행연구 결과와 달리  $\text{FeCl}_3$ 뿐만 아니라 APS를 단독으로 사용한 경우에도 면섬유의 인장강도가 저하되어 초기 강도의 60% 수준에 불과하였다. 이는 Figure 58과 같이 폴리피롤 중합 후, 생성되는  $\text{H}_2\text{SO}_4$  및  $\text{HCl}$ 이 면섬유의 강도저하에 크게 기여했을 것으로



**Figure 58.** The oxidation of pyrrole with ammonium peroxodisulfate(a) and ferric chloride(b)[45, 74].

추정된다. 면섬유는 산에 의하여 쉽게 분해되어 손상되기 쉽다[103]. 따라서 반응욕에 침지되어 있던 면섬유가 폴리피롤 중합과정에서 발생한 산성 물질에 의하여 셀룰로오스 분자사슬이 산 가수분해 됨으로써 강도가 저하된 것으로 판단된다[104-105].

한편, 혼합산화제의 경우, 단독산화제 조건에 비하여 비교적 인장강도 유지율이 우수하게 나타났다. 이는 폴리피롤의 메커니즘이 단독산화제는 면섬유 표면에서 핵생성과 성장이 일어나는 즉각적인 핵생성 및 2차원의 성장과정을 거치는 반면, 혼합산화제는 피롤 단량체가 용액 내에서 핵을 생성한 다음 면섬유 표면으로 확산되는 3차원 방향의 폴리피롤 증착과정을 거치기 때문이다[73-74]. 그러므로 혼합산화제 조건은 폴리피롤 중합과정에서 상대적으로 면섬유 표면에서의 직접적인 화학 반응이 일어나지 않기 때문에 면섬유의 물성에 미치는 영향도 작게 나타난 것으로 사료된다. 또한 단독산화제에 비하여 투입된  $\text{FeCl}_3$ 나 APS의 함량이 작아, 이로 인하여 발생할 수 있는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 이나  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HCl}$  등으로 인한 용액의 산도도 약했던 것으로 추정할 수 있다.

펜톤 반응에 의하여 히드록실 라디칼이 생성된 혼합산화제의 경우, APS의 농도가 높을수록 유기물에 대한 분해율이 증가한다[75]. 따라서 혼합산화제 조건 중 AF72\_H, AF55\_H, AF27\_H 순으로 APS 비율이 증가할수록 인장강도가 낮게 나타난 것은 APS로 인한 OH 라디칼 생성이 증가하면서 면섬유와 같은 유기물에 대한 분해력이 증가했기 때문이다.

종합적으로 폴리피롤의 중합반응은 면섬유의 물성저하를 유발하며, 그 정도는 산화제 처리 조건에 따라 상이하게 나타났다. 따라서 폴리피롤 섬유복합체를 활용할 경우, 용도와 사용 환경에 맞게 전도성과 물성유지를 최적화 할 수 있는 조건을 선별하는 것이 중요할 것으로 사료된다.

#### 1.4.2. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 강연성

전도성 고분자 섬유복합체의 큰 장점 중 하나는 유연성이다. 섬유 고유의 드레이프성과 촉감은 유연한 전자회로를 가능하게 함에 따라 그 활용범위를 확대시킬 수 있다[1, 3]. 특히 의류소재로 활용할 경우, 기능성과 쾌적성을 구현하는 동시에 기존 소재와의 접목도 용이하여 웨어러블 디바이스 개발에 적극적인 활용이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅에 따른 면직물의 드레이프성 및 stiffness의 정도를 알아보기 위하여 KS L ISO 4606 : 2013에 의거하여 강연성을 측정하였다. 측정에 따라 계산된 강경도 값  $G$ 는 Figure 59와 같다.

미처리 면직물의  $G$ 값은 0.022였으며, 소수화 코팅을 진행한 면직물(HC)도 0.022로 동일한 강경도 값을 나타내었다. 이에 따라 본 연구에서 진행한 소수화 코팅은 직물의 강연성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 반면 표면에 폴리피롤을 증착하고 소수화 코팅한 시료의 경우, A100\_H는 0.075, AF72\_H는 0.048, AF55\_H는 0.027, AF27\_H는 0.026, F100\_H는 0.077으로 강경도 값이 증가하였다. 따라서 폴리피롤 섬유복합체의 경우 미처리 면직물에 비해 뻣뻣하고 강직한 외관을 가진다고 볼 수 있다.

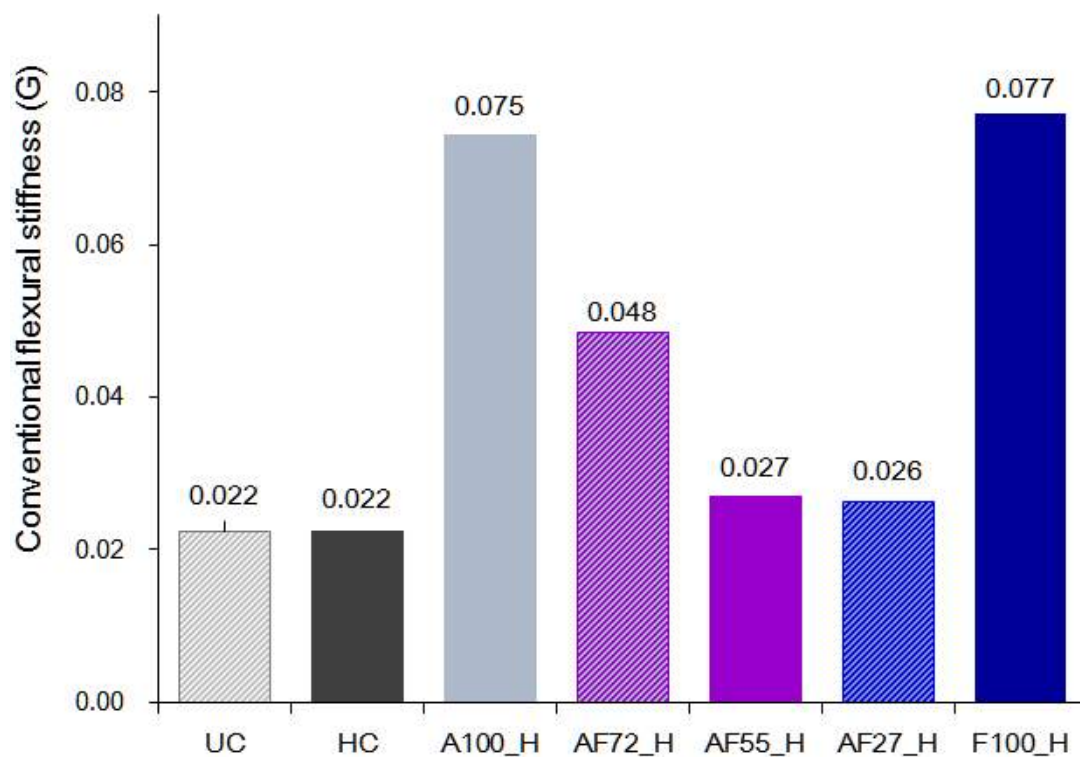
직물의 강경도는 초기탄성률, 원사의 특성, 조직 구성, 직물의 무게 및 두께 등 다양한 요인의 영향을 받는다. 즉 초기탄성률이 클수록, 실의 꼬임과 직물의 조직점이 많을수록, 직물이 무겁고 두꺼울수록 강연성이 커져 뻣뻣해진다[70]. 실험 결과, Table 12와 같이 폴리피롤 증착 후 증가한 직물의 두께는 강경도를 증가시키는 요인으로 작용했을 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서 사용한 폴리피롤은 공액 이중 결합구조를 가진 강직한 물질로 알려져 있다[106]. 따라서 피롤 중합으로 인하여 형성된



폴리피롤 입자는 직물 내부까지 분포하여 강직한 전도성 레이어를 형성함에 따라 실의 움직임을 구속함으로써 직물을 뻣뻣하게 만든 것으로 추정할 수 있다.

따라서 폴리피롤의 증착량이 많아 10% 이상 두께가 증가한 A100\_H와 F100\_H는 증착 및 코팅 가공으로 인하여 더욱 뻣뻣해지고 강직한 외관을 보였으며, 특히 폴리피롤 입자의 크기가 작았던 F100\_H의 강경도가 가장 크게 나타났다. 반면 혼합산화제는 폴리피롤의 증착량이 적고 형성된 폴리피롤 입자도 100nm 이하로 작아 미처리 면직물과 비교하여 강경도가 크게 상승하지 않음을 확인하였다. 하지만 AF72\_H의 경우, AF55\_H 및 AF27\_H와 유사한 두께 상승과 폴리피롤 증착량에도 불구하고 다른 조건에 비하여 강경도 상승이 두드러졌다. 이와 같은 차이는 다른 시료에 비하여 AF72\_H에 증착된 폴리피롤의 지름이 작아 직물 내부에서 보다 치밀하게 전도성 레이어를 형성함으로써 실의 자유도를 감소시켰기 때문으로 풀이된다.

강연성 평가 결과, 폴리피롤 증착 과정에서는 단독산화제보다 혼합산화제 조건이 섬유의 유연성을 유지하는 데 유리한 것으로 나타났으며, 소수화 코팅 공정은 직물의 강연성에 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.



**Figure 59.** Conventional flexural stiffness of the cotton fabrics after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating.

**Table 12.** Thickness of the samples polypyrrole deposited with various ratios of oxidants and hydrophobic coated

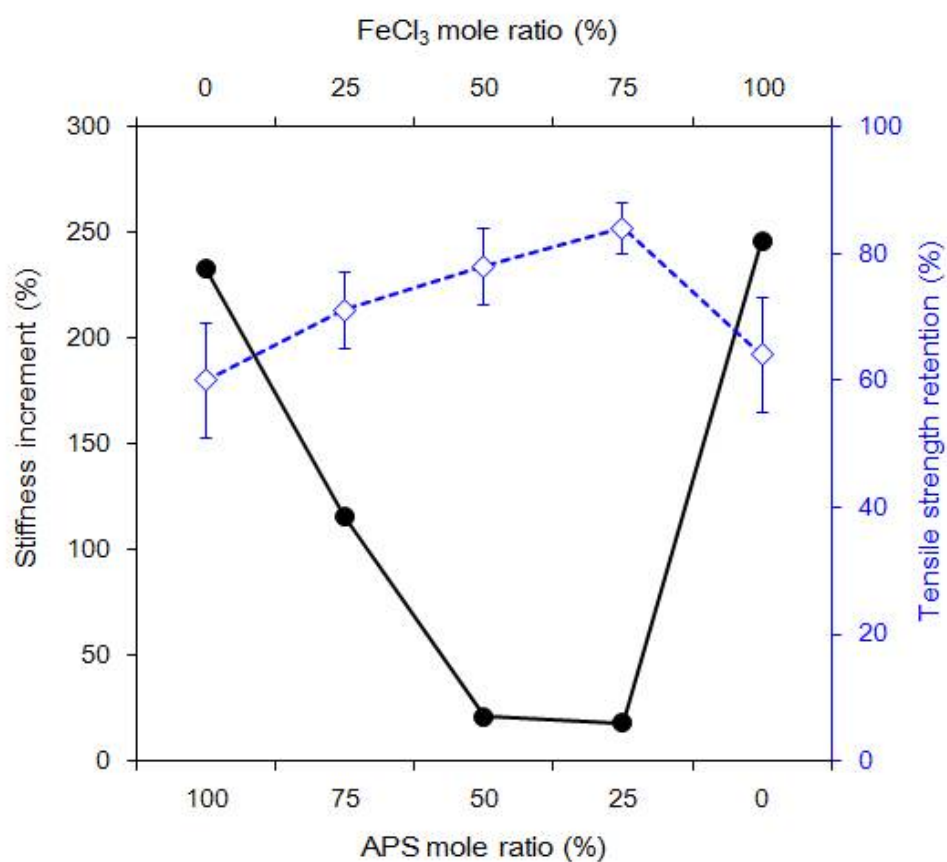
		A100	AF72	AF55	AF27	F100
Untreated	Thickness (mm)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
Polypyrrole deposition (P)	Thickness (mm)	0.49	0.42	0.43	0.43	0.48
	change ratio (%)	+16.7	0.0	+2.4	+2.4	+14.3
Hydrophobic coating (H)	Thickness (mm)	0.49	0.42	0.42	0.42	0.48
	change ratio (%)	0.0	0.0	-2.4	-2.4	0.0

#### 1.4.3. 산화제의 혼합비율에 따른 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 물리적 성질 변화 비교

폴리피롤 증합에 의한 섬유의 물성변화를 산화제에 따라 종합적으로 비교하기 위하여, APS와  $\text{FeCl}_3$ 의 혼합비율에 따른 강연성과 인장강도 유지율을 Figure 60에 나타내었다. 이 때 강연성은 가공하지 않은 미처리 면직물 대비 가공 후 강연성의 증가 수준을 백분율로 표기하였다.

Figure 60을 보면 동일한 실험 조건에서 단독산화제는 가공 전에 비하여 60% 수준의 강도를 나타내어 강도가 크게 저하되고 강연성은 가공 전 대비 약 250% 증가하여 매우 뻣뻣해 짐으로써 섬유의 물성이 크게 저하됨을 확인하였다. 반면 혼합산화제에서는 산화제 중 APS의 비율이 증가할수록 강경도가 증가하고 인장강도 유지율은 떨어졌다. 산화제로 사용한 APS와  $\text{FeCl}_3$ 로부터의 철염과 과산화수소의 펜톤 반응은 반응성 좋은 히드록실 라디칼을 형성시키며, APS의 투입량이 증가할수록 히드록실 라디칼을 더 많이 형성한다고 알려져 있다[75].

전도성 섬유복합체의 가장 큰 장점은 전도성을 구현하면서도 가볍고 유연한 섬유의 특성을 유지할 수 있다는 것이다[1, 17, 19]. 따라서 섬유 고유의 물성을 유지하면서도 전도성 및 초소수성의 기능을 부여할 수 있는 조건은 단독산화제보다 혼합산화제가 더 유리하며, 특히 AF27\_H는 그 중 가장 최적으로 물성을 유지할 수 있는 조건이라고 판단된다.



**Figure 60.** Physical properties of polypyrrole deposited samples with various ratios of APS:FeCl<sub>3</sub>.

## 2. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 최적조건 선정

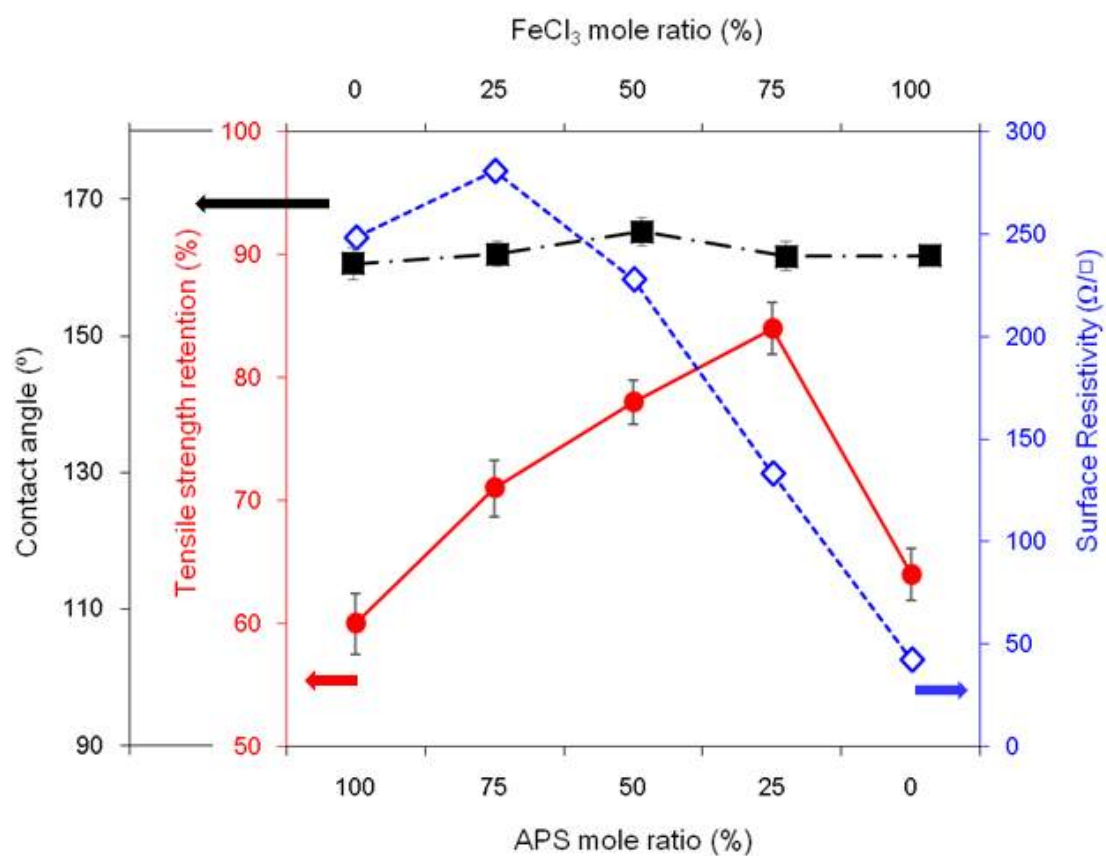
의류소재로서 활용 가능한 초소수성 폴리피롤 섬유복합체의 산화제 처리 조건에 따른 전도성과 초소수성, 섬유의 물성변화를 종합하여 최적 조건을 선정하였다. Figure 61은 APS와  $\text{FeCl}_3$ 의 혼합비율에 따른 표면 저항, 접촉각, 그리고 인장강도 유지율을 나타낸 그래프이다.

단독산화제를 사용하는 경우, 선행연구의 결과와 같이 APS보다는  $\text{FeCl}_3$ 를 산화제로 사용하였을 때 보다 우수한 전도성을 달성하였고, 표면에 형성된 마이크로-나노의 이중구조 거칠기로 인하여 접촉각  $150^\circ$  이상, shedding angle  $10^\circ$  미만의 초소수성 표면을 달성할 수 있었다. 그러나 중합 과정에서 발생하는  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  및  $\text{HCl}$ 가 면섬유의 수소결합을 깨뜨리고 가수분해를 야기함으로써 물성저하를 유발하여 인장강도를 크게 떨어뜨리고 외관을 뻗뻗하게 만드는 결과를 나타냈다.

반면 혼합산화제의 경우,  $\text{FeCl}_3$ 를 단독으로 사용한 조건보다 상대적으로 표면저항은 높았지만, 폴리피롤 입자가 작게 형성되어 섬유 내부로 까지 확산됨으로써 전자의 연속적인 이동경로를 확보하여 적은 증착량에도 불구하고 우수한 전도성을 달성하였다. 산화제의 혼합비율에 따라서는 APS의 비율이 감소하고  $\text{FeCl}_3$ 의 비율이 증가할수록 폴리피롤의 도핑 효율이 증가함에 따라 표면저항은 낮아져서 전도성이 향상되는 효과를 확인하였다. 이를 통하여 APS를 단독으로 사용했을 때의 낮은 전도성의 한계는 혼합산화제를 사용함으로써 크게 개선할 수 있었다. 초소수성은 접촉각이 최대  $165^\circ$ 로 단독산화제 조건보다 우수하게 나타났으나, 표면에 형성된 폴리피롤 입자가  $100\text{nm}$  이하로 작아 나노 구조 사이로 물방울이 침투함으로써 shedding angle은 단독산화제 조건보다 다소 높게 나타났다. 하지만 모든 혼합산화제 조건에서 접촉각  $150^\circ$  이상, shedding

angle 10° 미만을 기록하여 초소수성 표면은 만족하였다. 섬유 물성변화 측면에서 볼 때, 혼합산화제는 단독산화제보다 섬유에 미치는 영향이 상대적으로 작게 나타났다. 중합의 메커니즘 차이로 인하여 폴리피롤이 면섬유 표면에서 직접 형성되지 않아 중합 과정에서 발생하는 산성 물질에 의한 손상이 적었고, add-on에 따른 두께 및 중량 변화도 크지 않았기 때문이다. 산화제 혼합비율에 따라서는 APS의 비율이 증가할수록 펜톤반응으로 발생하는 히드록실 라디칼이 더 많이 형성됨에 따라 인장강도는 다소 감소하는 결과를 나타냈다.

결과적으로 본 연구에서 우수한 전도성과 초소수성을 만족하고 의류소재로서의 유연성 및 물성을 유지하는 최적조건으로 AF27\_H와 F100\_H를 선정하였다. AF27\_H는 전도성과 초소수성을 높은 수준으로 달성하면서도 폴리피롤 증착 및 소수화 가공에 따른 섬유의 물성저하가 적었기 때문에 대면적으로 활용하기에 적합할 것으로 사료된다. 또한 전기발열에 따른 10도 내외의 온도상승 효과를 20시간 이상 유지할 수 있으므로 장시간 야외활동을 위한 의류제품에 적용할 수 있을 것으로 기대된다. 반면 F100\_H는 비록 가공에 의한 섬유의 물성변화가 크긴 했지만 월등하게 우수한 전도성과 발열성능을 갖추는 동시에 초소수성에 의한 self-cleaning 특성까지 구현할 수 있으므로 유연성과 강도에 대한 요구가 상대적으로 적은 품목이나 부위에 사용할 것을 제안한다.



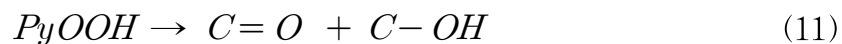
**Figure 61.** The surface resistivity, contact angle and tensile strength retention of the polypyrrole deposited and hydrophobic coated cotton fabrics with various ratios of APS / FeCl<sub>3</sub>.

### 3. 폴리피롤 증착 초소수성 직물의 내구성

#### 3.1. 소수화 코팅에 따른 산화내구성

전도성 고분자가 가지는 우수한 전기적 특성에도 불구하고, 실온 환경에서 공기에 의한 산화분해는 전도성의 상실을 유발함으로써 전도성 고분자의 활용을 제한한다. 폴리피롤의 경우, 상대적으로 우수한 대기 안정성과 높은 전도성 때문에 유망한 전도성 고분자 중 하나로 간주되고 있다[107]. 그럼에도 불구하고 폴리피롤이 증착된 직물의 안정된 전도성을 확보하는 것은 필수적이다.

Moss와 Burford[108]는 문헌 고찰을 통하여 전도성 고분자의 안정성을 떨어뜨리는 주요 원인을 규명 하였다. 산소는 폴리피롤의  $\alpha$ -carbon이나  $\beta$ -carbon에 위치할 수 있으며, 이는 고분자 사슬을 절단하여 컨쥬게이션 길이를 짧게 만든다[71]. 또한 산소가 폴리피롤 사슬 내로 침입하면 자유 라디칼이 위치하고 있는  $\beta$ -position을 공격하여 히드록시퍼옥시 라디칼(hydroperoxy radical)을 형성하고(식 9~10), 탄소백본 뿐만 아니라 자유 라디칼의 상실을 초래하면서 결과적으로 전도성을 감소시킨다. 또한 폴리피롤 히드로퍼옥사이드의 분해는 결과적으로 카르보닐기, 에스테르기 및 히드록실기를 형성한다(식 11)[34, 108].





이처럼 전도성 고분자 사슬은 산소 및 수분과의 반응으로 컨쥬게이션 구조 및 전도성의 불가역적 손실이 발생함으로써 전도성이 떨어지게 된다. 또한 만약 컨쥬게이션 구조가 유지되더라도 질소산화물과 같이 헤테로 원자에서 산소가 반응하여, 고분자의 전자 구조 자체가 변형될 수도 있다[108].

따라서 전도성 고분자와 공기의 접촉을 최소화한다면 전도성 상실을 낮출 수 있을 것으로 기대된다[28, 91]. 실제로 불활성 대기 중에서는 폴리피롤과 같은 전도성 고분자가 보다 나은 안정성을 보인다는 연구들이 보고되기도 하였다[107].

본 연구에서는 폴리피롤 섬유복합체에 초소수성을 구현하기 위하여 표면소수화 코팅 공정을 거쳤다. 이는 표면에너지를 낮출 뿐만 아니라 폴리피롤 전도성 레이어를 덮어 공기와의 접촉을 차단하는 효과도 있기 때문에 산화 내구성을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

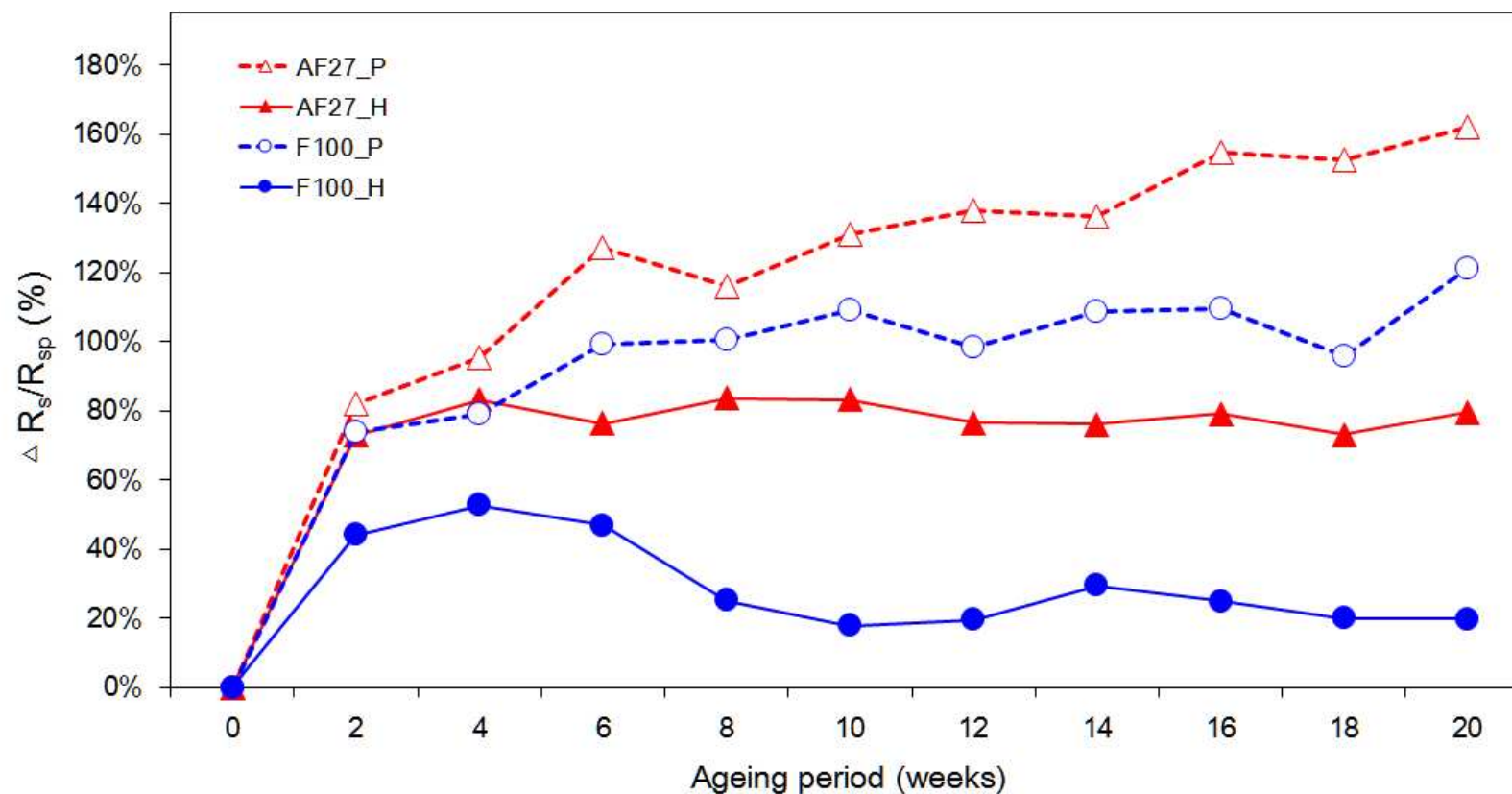
이에 최적조건으로 선정된 AF27과 F100에 대하여 폴리피롤 증착만 진행한 시료와 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅을 진행한 시료를 20주 간 상온에 방치한 후, 시간에 따른 표면저항의 변화를 관찰하였다. Figure 62는 초기 표면저항값( $R_{sp}$ )에 대하여 시간에 따라 변화된 표면저항값( $R_s$ )의 변화율을 나타낸 그래프이다. 그래프에서 각 산화 조건에 따라 폴리피롤 증착만 진행한 시료는 샘플 코드 뒤에 P를, 폴리피롤 증착과 소수화 코팅을 모두 진행한 시료는 H로 표기하였다.

실험 결과, 20주 간 상온에 방치하여 공기와 반응시킨 폴리피롤 증착 시료의 최종 표면저항은 AF27\_P가  $296 \pm 72 \Omega/\square$ , F100\_P는  $54 \pm 7 \Omega/\square$ 로 각각 162%와 121%의 표면저항 상승률을 나타냈다. 반면 표면소수화 코팅한 시료의 경우, AF27\_H는  $236 \pm 19 \Omega/\square$ , F100\_H는  $45 \pm 7 \Omega/\square$ 로 초기 표면저항 대비 각각 80%, 20%의 상승률을 보였다. 최종적으로 표면소수

화 코팅을 진행한 시료는 코팅하지 않은 시료보다 모든 조건에서 공기 산화에 의한 표면저항 상승률이 낮게 나타났다. 소수화 코팅을 진행하지 않은 AF27\_P와 F100\_P는 20주 동안 표면저항이 꾸준히 상승한 반면, 표면소수화 코팅한 AF27\_H와 F100\_H는 4주 이후 표면저항이 일정한 수준을 이루면서 안정적인 전도성을 보여주었다. 이를 통하여 코팅에 의해 형성된 소수성 레이어가 폴리피롤과 공기와의 접촉을 효과적으로 차단함으로써 산화내구성 확보에 기여했음을 확인하였다.

실온에 방치한 후, 초기 2주까지 모든 시료에서 급격한 표면저항의 상승이 나타났다. 특히 초기 표면저항값이 높을수록 표면저항의 상승률은 급격하게 증가하였는데, 이는 폴리피롤의 도핑수준 및 컨쥬게이션 구조의 안정성과 연속성이 상대적으로 떨어지기 때문으로 풀이된다[107, 109]. 반면, 2주 이후부터는 표면저항의 상승률이 미미하게 증가함에 따라 표면저항값이 일정하게 유지됨을 확인하였다. 이는 섬유 표면에서 공기에 노출된 폴리피롤의 양이 한정적이므로 반응할 수 있는 폴리피롤의 양이 감소하여 시간에 따른 산소와의 반응이 활발하게 일어나지 못했기 때문으로 사료된다.

산화제 조건에 따라 살펴보면 단독산화제 처리 시료인 F100\_H가 혼합산화제 처리 시료인 AF27\_H에 비하여 산화내구성이 우수하게 나타났다. 산화로 인한 전도성 상실은 폴리피롤과 공기 중 산소가 반응하면서 폴리피롤의 화학적인 분해를 야기하여 발생한다[91, 107]. 따라서 공기에 노출된 폴리피롤이 많을수록 산화내구성은 떨어진다고 유추할 수 있다. 단독산화제로 폴리피롤을 증착한 시료는 혼합산화제에 비하여 폴리피롤의 증착량이 훨씬 많고 두꺼운 레이어를 형성하였다. 이로 인하여 혼합산화제에 비해 공기에 노출되어 있는 폴리피롤이 적음에 따라 산소와의 반응이 덜 일어난 것으로 사료된다.



**Figure 62.** Effect of atmospheric aging on the surface resistivity of cotton fabrics after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating.

### 3.2. 소수화 코팅에 따른 마찰내구성

의류를 착용하는 과정에서 직물은 직물과 직물, 직물과 다른 물체, 그리고 직물 내의 섬유와 먼지 등 다양한 환경에 의한 물리적인 외력에 영향을 받는다[70]. 특히 폴리피롤이 증착된 섬유복합체는 마찰로 인하여 직물 표면으로부터 폴리피롤이 탈락되어 전도성이 저하될 수 있으므로 반복적인 외력에 따른 전도성의 변화를 관찰할 필요가 있다.

본 연구에서는 폴리피롤 증착 면직물의 마찰내구성을 파악하고자, 앞서 최적조건으로 선정된 AF27과 F100을 대상으로 소수화 코팅에 따른 폴리피롤 전도층의 마찰내구성을 테이프 클리너 테스트를 통하여 평가하였다. 일반적으로 사용하는 테이프의 경우, 섬유 표면에 접착제를 남겨 표면특성 및 거칠기에 영향을 미친다는 연구 결과에 따라[110], 본 실험에서는 의류용 테이프 클리너를 이용하여 실험을 진행하였으며, 그 결과를 Figure 63과 Figure 64에 나타내었다.

실험 결과, 폴리피롤 증착 직물의 최종 표면저항은 AF27\_P가  $295 \pm 40 \Omega/\square$ 으로 실험 전에 비하여 131% 표면저항이 증가하였고, F100\_P는  $47 \pm 16 \Omega/\square$ 로 74%의 표면저항 상승률을 보였다. Figure 63의 그래프에서 초기 15회까지의 급격한 표면저항 상승은 테이프 클리너를 시료 표면에 붙였다 떼어내는 과정에서 시료 표면에 증착된 폴리피롤 입자가 탈락된 결과로 풀이되며, 결합력이 약한 폴리피롤 입자가 표면으로부터 제거된 이후에는 표면저항 상승 곡선이 완만해짐을 확인하였다.

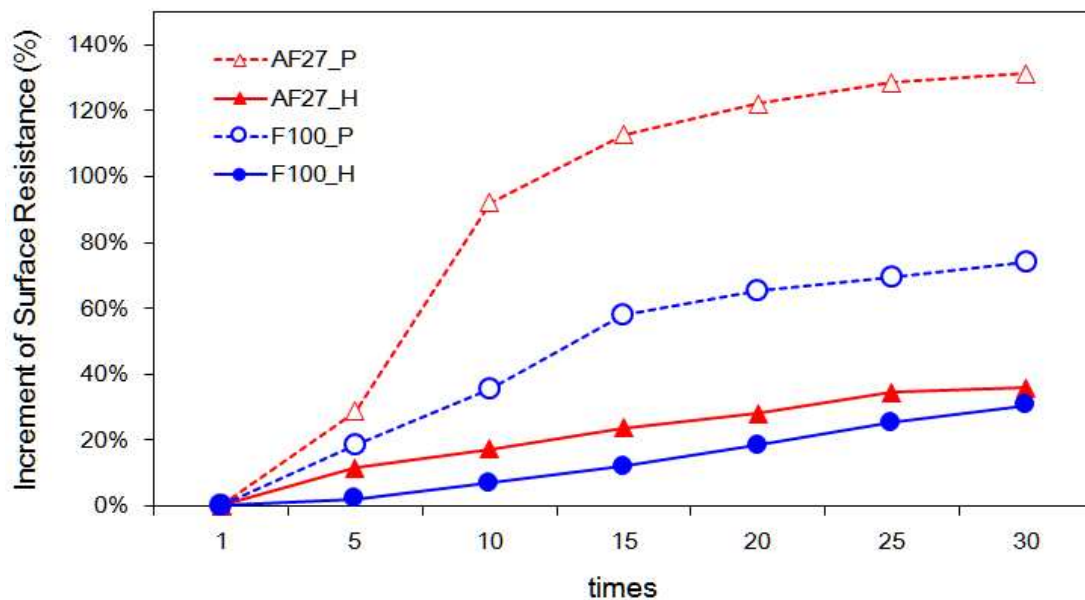
또한 AF27\_P가 F100\_P에 비하여 외력에 의한 표면저항 상승이 더 크게 나타났는데, 이는 혼합산화제의 폴리피롤 핵생성이 용액 내에서 일어나 면직물로 확산되는 3차원 방향임에 따라 F100\_P에 비하여 상대적으로 면직물과 견고한 결합을 이루지 못했고, 폴리피롤의 증착량 자체도

작았기 때문이다.

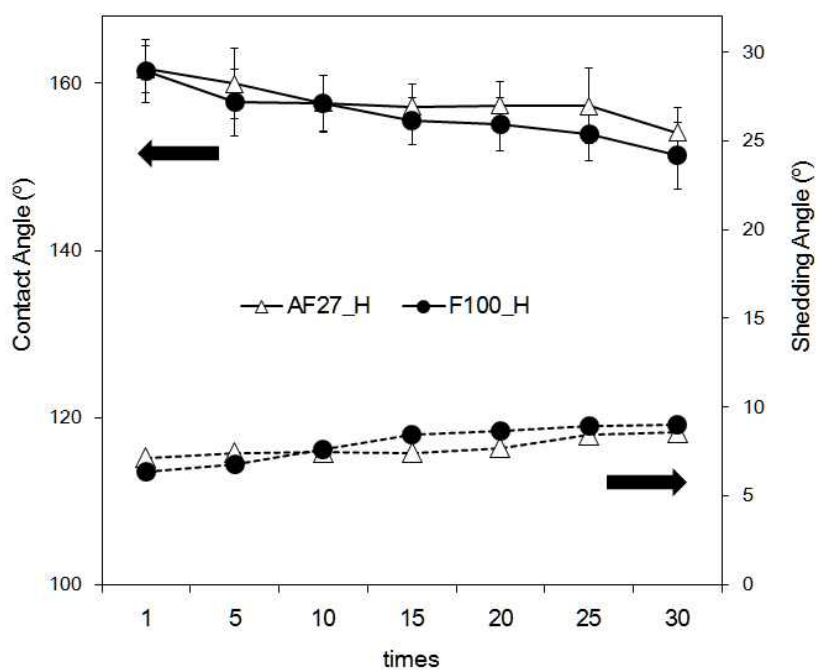
그러나 표면에 소수화 코팅을 진행한 경우, AF27\_H는  $167 \pm 58 \Omega/\square$ , F100\_H는  $43 \pm 5 \Omega/\square$ 로 각각 36%와 31%의 상승에 그쳤고, AF27\_H와 F100\_H 간 표면저항 상승률의 차이도 미미하게 나타났다. 이는 소수화 코팅층이 폴리피롤과 직물 표면 사이사이를 침투하며 바인더로서 역할을 발휘하였고, 코팅과정에서 실시한 패딩(padding)으로 50psi(4bar)의 압력이 표면에 가해지면서 폴리피롤과 면의 접착력을 보다 견고하게 했기 때문이다[111]. 또한 표면소수층이 테이프와 폴리피롤의 직접적인 접촉을 차단함으로써, 마찰에 의한 폴리피롤의 탈락을 방지할 수 있었던 것으로 사료된다.

Figure 64를 통하여 반복적인 표면 마찰에 따른 표면 젖음성을 살펴보면, 초기  $161.7^\circ$ 와  $161.5^\circ$ 의 접촉각을 기록했던 AF27\_H와 F100\_H는 30회의 반복 마찰 이후, 각각  $154.1 \pm 3.0^\circ$ 과  $151.4 \pm 4.0^\circ$ 로 접촉각이 감소하였다. 또한 shedding angle도 실험 후 AF27\_H가  $8.6 \pm 0.1^\circ$ , F100\_H가  $9.0 \pm 0.3^\circ$ 를 기록하여 실험 전에 비해 다소 값이 증가함을 확인하였다. 특히 표면에 나노 거칠기를 형성하는 폴리피롤 입자가 테이프로 인하여 일부 탈락됨으로써 불균일한 표면 거칠기의 변화를 유도함에 따라 접촉각의 감소보다 shedding angle의 증가가 더 두드러지게 나타났다.

산화제 조건에 따라서는 F100\_H가 AF27\_H보다 표면 젖음성 변화가 더 크게 나타났는데, F100\_H의 경우 소수화 코팅량이 0.6wt%로 0.8wt%인 AF27\_H에 비하여 다소 작음에 따라 보다 얇은 코팅층을 형성함으로써 테이프 마찰에 따른 소수층의 손상이 상대적으로 크게 나타났기 때문으로 풀이된다. 하지만 30회의 반복 실험 이후에도 접촉각  $150^\circ$  이상, shedding angle  $10^\circ$  미만을 기록하여 여전히 초소수성을 유지함을 확인하였다.



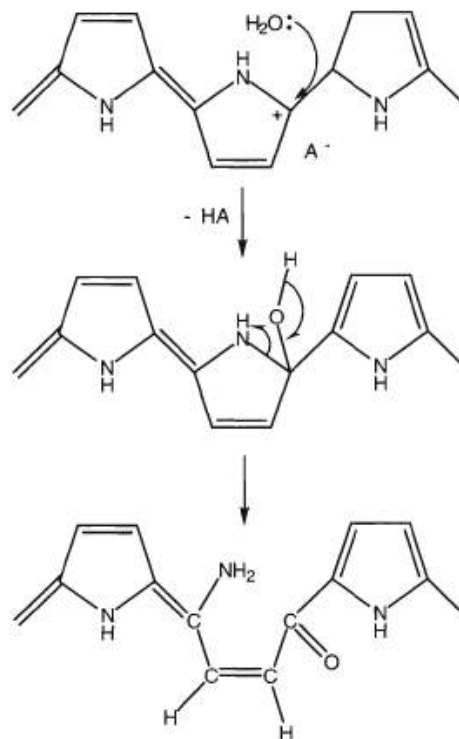
**Figure 63.** The rubbing fastness of cotton fabrics after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating.



**Figure 64.** Contact angles and shedding angles of cotton fabrics treated with polypyrrole deposition and hydrophobic coating after testing with roll tape cleaner.

### 3.3. 반복적인 수분 노출에 따른 전도성 변화

산소와 마찬가지로 수분 또한 폴리피롤의 전도성을 떨어뜨린다[107]. 이는 Figure 65와 같이 물 분자가 폴리피롤 벤젠 고리의  $\alpha$ -탄소를 공격하여 고리를 열고(ring open) 분자사슬을 재배열함으로써 폴리피롤 고분자 사슬의 불가역적인 변형을 야기한 결과이다[34]. 따라서 의류소재로서 일상적으로 발생할 수 있는 습윤 환경에 대한 전도성의 내구성을 확보하는 것은 폴리피롤 섬유복합체의 수명을 결정하는 중요한 요소라 할 수 있다. 더욱이 본 연구에서 구현한 self-cleaning과 같은 특성은 반복적으로 수분에 노출되는 기능임에 따라 이에 대한 표면저항의 변화를 살펴보는 것이 필요하다 사료된다.



**Figure 65.** Water attack at an  $\alpha$ -carbon on a pyrrole ring leading to chain opening[34].

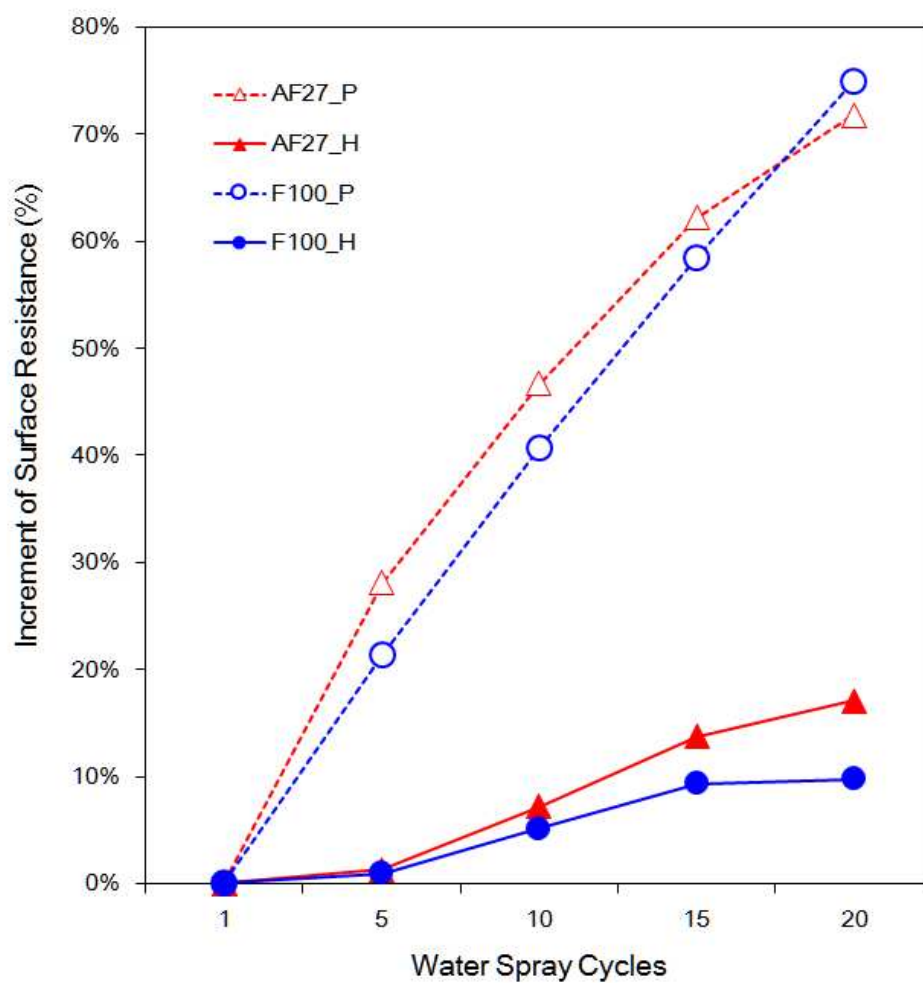
이에 소수화 코팅이 반복적인 수분 노출로부터 폴리피롤의 전도성을 보호하고 기능을 유지하는데 기여하는지 살펴보기 위해 스프레이 테스트 방법을 응용하여 실험을 진행하였다. 실험은 최적 조건으로 선정된 AF27과 F100에 대하여 실시하였으며, 그 결과는 Figure 66과 같다.

실험 결과, 총 10시간 동안 20회의 반복적인 수분 노출 후 폴리피롤 증착 직물의 최종 표면저항은 AF27\_P가  $187 \pm 20 \Omega/\square$ , F100\_P가  $38 \pm 5 \Omega/\square$ 로 각각 72%와 75%의 표면저항 상승률을 보였다. 반면 표면에 소수화 코팅을 진행한 경우, AF27\_H는  $138 \pm 13 \Omega/\square$ , F100\_H는  $39 \pm 5 \Omega/\square$ 로 각각 17%와 10%의 상승률에 그쳐 우수한 수분 저항성을 나타내었다. 이를 통하여 소수성 코팅이 공기뿐만 아니라 수분과 폴리피롤의 접촉 또한 효과적으로 차단함으로써 수분에 의한 전도성 상실을 지연했음을 확인할 수 있다.

폴리피롤 증착만 진행한 시료의 경우, 폴리피롤이 수분에 그대로 노출됨에 따라 급격한 표면저항 상승을 야기하였다. 폴리피롤 사슬과 물 분자의 상호작용은 폴리피롤 사슬 내 질소원자의 전자밀도를 변화시켜 탈도핑을 유도하고, 컨쥬게이션 구조를 파괴시킬 수 있다[34, 76]. 따라서 이러한 이유로 산화제 처리 조건과 관계없이 AF27\_P와 F100\_P가 유사한 경향을 나타낸 것으로 풀이된다. 그러나 표면소수화 코팅한 AF27\_H와 F100\_H는 Figure 66과 같이 코팅하지 않은 시료에 비하여 표면저항 상승률이 현저하게 감소하였다. 이는 시료가 가지는 우수한 발수성능으로 표면에서 물을 튕겨냄으로써 수분과 폴리피롤의 접촉을 차단했기 때문이다.

따라서 폴리피롤 섬유복합체의 소수화 코팅은 초소수성에 의한 기능성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라 수분에 의한 폴리피롤의 전도성 상실 문제를 개선하는데 효과적인 방법이라 사료된다.





**Figure 66.** Effect of moisture on the surface resistivity of cotton fabrics after treatment with polypyrrole deposition and hydrophobic coating.

### 3.4. 소수화 코팅에 따른 세탁내구성

의류소재로 활용되는 전도성 섬유복합체의 경우, 위생의 목적과 미적 성능을 위하여 세탁과 같은 지속적인 관리과정이 수반된다[21]. 세탁은 의류에 부착되어 있는 오구를 물과 세제를 사용하여 제거하는 과정으로 물리적, 화학적 작용이 복합적으로 일어남에 따라 이에 대한 내구성을 확보하는 것이 중요하다[112].

본 연구에서는 폴리피롤 증착 면직물의 세탁내구성을 파악하고자, 최적조건으로 선정된 AF27과 F100을 대상으로 반복세탁에 따른 표면저항 및 표면 젖음성의 변화를 평가하였다. 세탁은 가정용 드럼 세탁기에서 IEC 60456(5th edition) 규격[72]에 따라 5회 반복하여 진행하였으며, 세탁과정에서 세제를 투입하지 않고 물세탁만 진행한 결과는 Figure 67과 68에, 세제를 투입한 경우는 Figure 69와 70에 각각 나타내었다.

먼저 세제를 사용하지 않고 냉수로만 세탁을 진행한 경우, Figure 67과 같이 폴리피롤 증착만 진행한 AF27\_P와 F100\_P는 5회의 반복세탁 후 세탁 전 대비 848%와 361% 증가한  $1,702 \pm 502 \Omega/\square$ 와  $110 \pm 21 \Omega/\square$ 의 표면저항을 나타냈다. 이와 같은 전도성의 상실은 물에 의한 전도성 고분자의 de-doping으로 인하여 컨쥬게이션 구조가 짧아졌고, 세탁 과정에서 기계적인 힘과 직물 간 마찰로 인하여 섬유로부터 폴리피롤 입자가 탈락했기 때문이다[19, 107, 113]. 반면 표면소수화 코팅을 진행한 AF27\_H와 F100\_H는 각각  $478 \pm 90 \Omega/\square$ 과  $109 \pm 6 \Omega/\square$ 으로 세탁 전 대비 236%와 222% 증가하는데 그쳐, 코팅하지 않은 시료와 비교하여 상대적으로 우수한 세탁내구성을 보여주었다. 표면에 소수층이 형성되었을 경우, Figure 68과 같이 세탁 후에도 물에 대한 접촉각과 shedding angle 이 AF27\_H는  $154.8 \pm 6.6^\circ$  및  $9.5 \pm 0.2^\circ$ , F100\_H는  $154.8 \pm 5.8^\circ$  및  $8.6 \pm 0.1^\circ$ 를

나타내어 여전히 초소수성을 유지하고 있었다. 따라서 코팅에 의하여 형성된 소수성 레이어가 세탁과정에서 수분의 침투와 직물간의 마찰로부터 전도성 레이어를 효과적으로 보호했음을 유추할 수 있다.

한편, 세제를 사용했을 경우, Figure 69에서처럼 반복세탁에 따라 폴리피롤 증착 면직물의 표면저항은 급격하게 증가하였다. AF27\_P는 세탁 전 대비 5655% 상승한  $10,322 \pm 3,024 \Omega/\square$ 을 기록하였고, F100\_P는 6324% 상승한  $1,788 \pm 449 \Omega/\square$ 을 나타냈다. 표면에 소수화 코팅을 진행한 경우, AF27\_H는  $9,861 \pm 2,221 \Omega/\square$ , F100\_H는  $1,793 \pm 331 \Omega/\square$ 으로 각각 4839%와 3772% 표면저항이 증가하였다. 소수성 레이어가 세제에 대한 이화학적 상호작용을 부분적으로 차단하기는 하였으나, 무세제 조건과 비교하여 극적인 효과는 야기하지 못한 것으로 풀이된다.

세탁은 섬유에 부착되어 있는 오구를 제거하는 복합적인 과정으로 이화학적 작용과 기계적 작용이 복합적으로 일어난다[114]. 특히 세제는 서로 다른 종류의 오구를 효과적으로 제거하기 위하여 다양한 화학물질이 혼합되어 사용된다[114]. 따라서 물, 세제, 직물 간의 발생하는 복합적인 상호작용이 전도성 섬유복합체에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

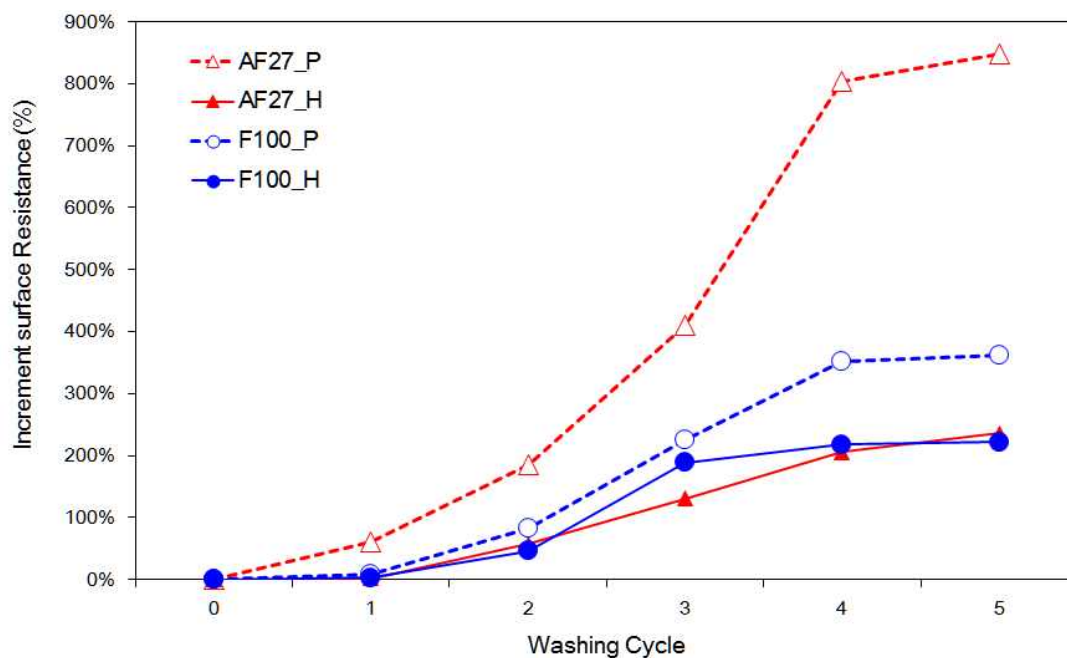
Christopher 등[115]의 연구에 따르면, 전도성 직물의 세탁내구성은 세제의 종류에 따라 달라진다고 보고하였다. 특히 sodium carbonate와 sodium perborate을 사용한 알칼리 환경은 전도성 직물의 전도도 저하에 유의하게 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 저자는 실험을 통하여 전도성 직물의 세탁 시, sodium carbonate와 표백제가 포함된 세제 사용을 자제하고 pH 4 이하의 산성조건 하에서 세탁할 것을 권장하였다.

본 연구에서 사용된 세제에는 sodium carbonate와 sodium perborate가 포함되어 있었다. 세탁 시 세제 투입으로 인하여 조성된 알칼리 환경은 도판트 이온의 탈리에 의하여 고분자 사슬의 탈양성화(deprotonation)

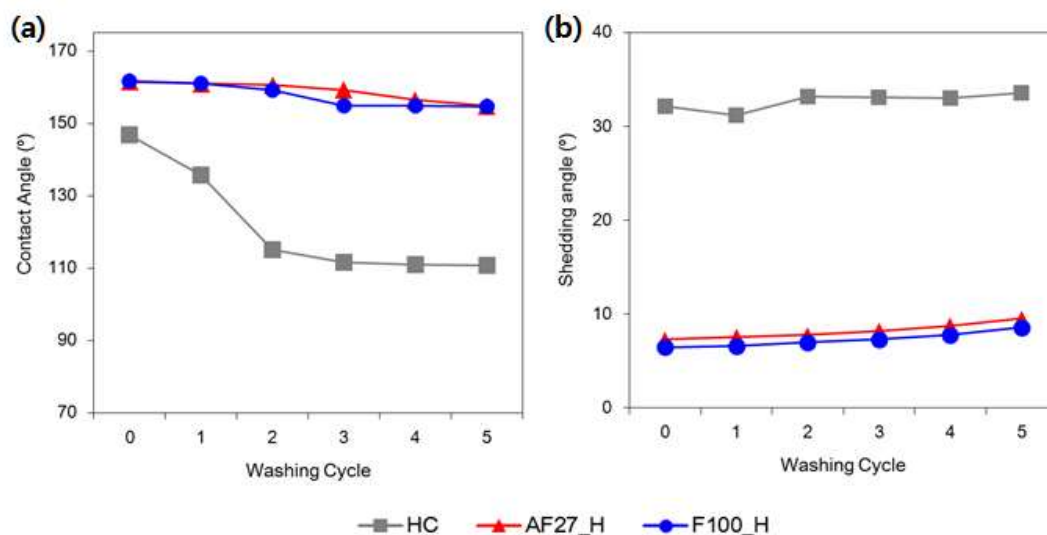
을 야기함으로써 폴리피롤의 전도성을 극적으로 감소시킨다[105, 116]. 또한 세제로 인한 세탁용수의 표면에너지 감소는 직물로의 침투를 용이하게 함으로써 보다 적극적인 이화학적 상호반응을 가능하게 한다. 세제를 투입하여 반복 세탁한 후, 표면소수화 코팅한 시료의 접촉각과 shedding angle의 변화를 나타낸 Figure 70을 살펴보면, AF27\_H는  $147.2 \pm 5.5^\circ$  및  $18.9 \pm 0.1^\circ$ , F100\_H는  $149.7 \pm 7.4^\circ$  및  $14.3 \pm 0.2^\circ$ 로 접촉각은 감소하고, shedding angle은 증가하여 초소수성을 상실했음을 알 수 있다. 이는 세탁 중 세액이 섬유 내로 침투, 섬유가 팽윤하면서 표면 소수층이 균열되었고, 이로 인한 폴리피롤 입자의 탈락으로 표면 거칠기가 감소했기 때문으로 보인다.

결과적으로 소수화 코팅을 통한 초소수성 표면은 수분 및 마찰로부터 전도성 레이어를 효과적으로 보호하여 세탁으로 인한 전도성 저하를 지연시킬 수 있었다. 그러나 세제를 사용한 알칼리 환경에서의 세탁은 소수층의 균열과 폴리피롤의 탈락을 야기하여 세탁내구성이 떨어졌다.

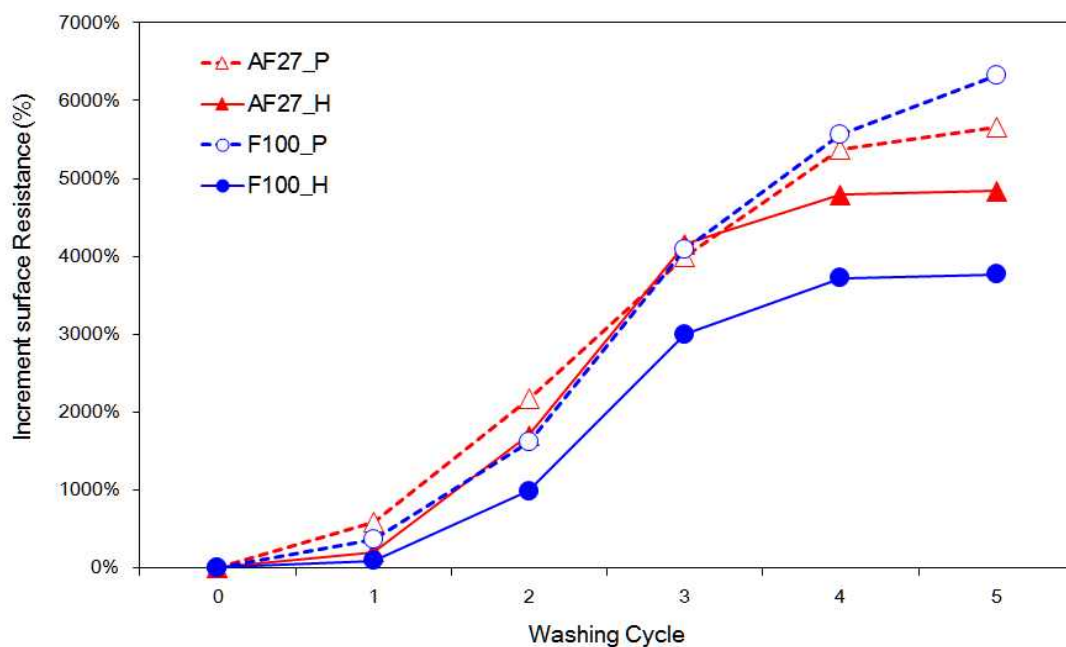
Alessio 등[116]은 테트라클로로에틸렌을 사용한 유기용매에서는 폴리피롤 증착 모직물의 세탁에 따른 전도성 저하가 발견되지 않았다고 보고하였다. Amol J Patil과 Arti K Pandey[107]의 연구에서도 알칼리 용수를 사용한 세탁은 폴리피롤 증착 면직물의 급격한 표면저항의 증가를 야기하였으나, 드라이클리닝에서는 내구성이 매우 우수했다고 보고하였다. 따라서 세탁용수 및 세제 특성에 따라 전도성 고분자 섬유복합체의 전기전도성은 매우 달라질 것으로 예상되며, 향후 세탁 내구성을 확보할 수 있는 관리방안에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.



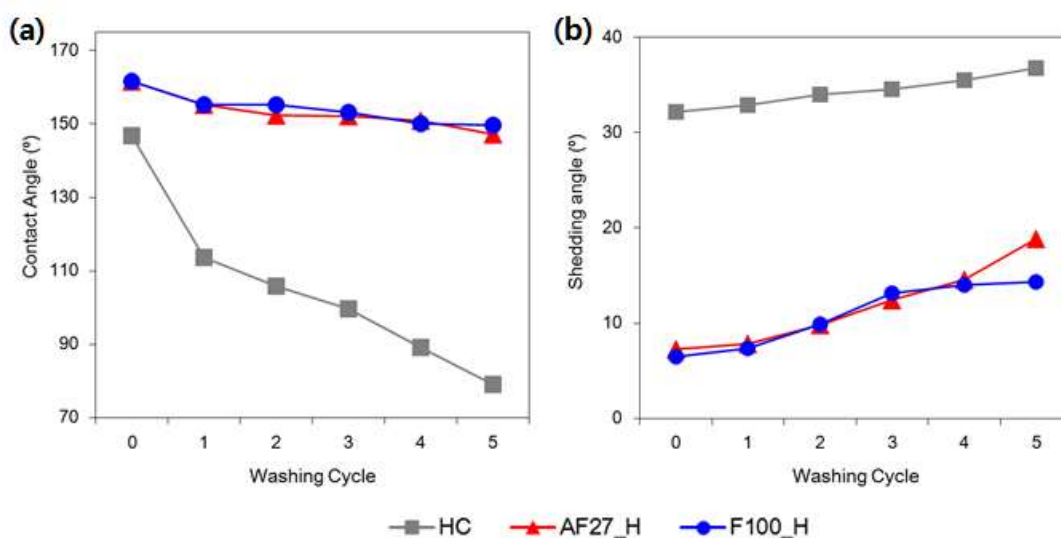
**Figure 67.** The washing fastness of conductive property for non-detergent washing cycle after polypyrrole deposition and hydrophobic coating with various ratios of oxidants.



**Figure 68.** The washing fastness of the superhydrophobic properties for non-detergent washing cycle. (a) water contact angle, (b) shedding angle.



**Figure 69.** The washing fastness of conductive property for detergent washing cycle after polypyrrole deposition and hydrophobic coating with various ratios of oxidants.



**Figure 70.** The washing fastness of the superhydrophobic properties for detergent washing cycle. (a) water contact angle, (b) shedding angle.

## IV. 결론

본 연구에서는 혼합산화제를 사용하여 현장중합으로 면직물 표면에 폴리피롤을 증착하고 소수화 코팅함으로써 전도성을 갖는 초소수성 발열 면직물을 개발하고자 하였다. 이를 위하여 폴리피롤 산화제로 사용되는 APS와  $\text{FeCl}_3$ 의 혼합비율을 달리함으로써 면직물 표면의 나노 거칠기를 조절하였다. 특히 본 연구에서는 혼합산화제를 도입함으로써 다양한 수준의 나노 거칠기를 구현하고, 폴리피롤을 면직물로 현장 중합하는 과정에서 발생하는 섬유의 물성저하를 최소화하였다.

폴리피롤 증착 초소수성 직물의 산화제 혼합비율에 따른 외관, 화학적 성분 변화, 전기전도성, 초소수성, 물리적 성질 및 내구성을 살펴보았으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 산화제의 혼합비율을 달리하여 폴리피롤을 면직물에 현장중합 한 결과, 단독산화제보다 작은 약 80nm 직경의 폴리피롤 입자가 형성되었으며, 폴리피롤 증착에 따른 add-on도 10% 내외로 단독산화제 조건보다 작게 나타났다.
2. 폴리피롤이 증착된 면직물의 화학적 조성 변화를 살펴본 결과, 폴리피롤에 전도성을 부여하는 폴라론 구조가 발견되었고,  $\text{FeCl}_3$ 를 첨가한 산화제 조건에서는 바이폴라론 구조 또한 형성되었음을 확인하였다. XPS 정량분석 결과, 산화제 내에  $\text{FeCl}_3$  비율이 증가할수록 폴리피롤 내 도핑효과를 나타내는 S/N ratio가 증가하였고, 반대로 APS 비율이 증가할수록 카르보닐기에 의해 산소 함량이 증가하였다.

3. 폴리피롤 증착 및 소수화 코팅된 면직물의 표면저항은 A100가  $248 \pm 43 \Omega/\square$ , AF72는  $280 \pm 33 \Omega/\square$ , AF55는  $227 \pm 23 \Omega/\square$ , AF27은  $133 \pm 12 \Omega/\square$ , F100은  $42 \pm 6 \Omega/\square$ 을 기록하여 폴리피롤 증착으로 인하여 전기전도성이 구현되었다. 특히 산화제 내  $\text{FeCl}_3$ 의 비율이 증가할수록 전도성이 향상됨을 확인하였다.
4. 폴리피롤 증착 면직물의 전기발열특성은 AF27과 F100이 9V 조건에서  $10^\circ\text{C}$  이상의 온도상승을 보여 가장 우수한 성능을 나타냈다. 반면 전류량이 한정될 때 발열 기능의 지속성을 분석한 결과, 발열온도가 가장 높았던 F100은 8시간 만에 발열기능을 종료한 반면, F100보다 발열온도가 낮았던 AF27은 약 25시간의 발열성능을 유지하여 장시간의 발열효과를 보여주었다.
5. 폴리피롤 증착 면직물은 표면소수화 코팅으로  $150^\circ$  이상의 접촉각과  $10^\circ$  미만의 shedding angle로 초소수성을 나타내었다. 특히 혼합산화제의 shedding angle은 혼합비율과 관계없이 평균  $7.4^\circ$  수준을 보여 A100의  $5.1^\circ$  및 F100의  $6.5^\circ$ 보다 다소 높게 나타났다. 그러나  $10^\circ$ 의 기울어진 표면에서 물방울의 roll-off로 시료 표면으로부터 오구를 제거하는 자가세정작용은 무리 없이 구현되었다.
6. 폴리피롤 증착으로 인하여 면직물의 인장강도는 감소하고, 강경도는 증가하였다. 반면, 혼합산화제는 단독산화제보다 인장강도 및 강경도의 변화가 작게 나타났으며, 그 중 AF27조건이 84%의 인장강도 유지율과 18%의 강경도 증가를 보여 섬유의 물성 변화가 가장 작았다.



7. 지속적인 공기 및 수분으로의 노출, 반복적인 마찰 및 세탁 후 전도성의 변화를 살펴본 결과, 산화제 혼합비율과 상관없이 표면소수화 코팅을 진행한 시료가 폴리피롤 증착만 한 시료보다 표면저항 상승률이 작게 나타났다. 이를 통하여 표면소수화 코팅이 전도성 상실을 지연시키는 역할을 확인하였다.

이상과 같이 전도성과 전기발열특성, 초소수성 및 직물의 물성변화 결과를 종합해 볼 때, AF27과 F100이 의류소재로서 적용하는 데 최적의 조건으로 판단하였다. AF27은 발열온도는 낮지만, 직물 고유의 유연성과 강도를 유지함에 따라 전도성을 갖춘 의류제품에 대면적으로 적용할 수 있을 것으로 기대되며, F100은 유연성 및 물성은 떨어지지만 높은 발열온도와 전도성을 발현함에 따라 패치워크와 같이 부분적인 용도로 사용이 가능하다. 특히 의류에 적용할 경우, 신체 구간부위에 따른 희망 온도와 보온력이 다르므로, 인가전압의 수준과 가공방법에 따른 온도 범위의 조절을 통해 목적에 맞게 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

앞으로 본 연구를 바탕으로, 다양한 섬유 기질을 활용한 전도성 고분자 섬유 복합체 개발, 폴리피롤과 섬유와의 결합 메커니즘 분석 등 보다 심도 있는 전도성 고분자 섬유복합체 구현에 대한 연구를 제안한다. 또한 현재 폴리피롤 증착으로 인한 색상의 한계를 개선할 수 있는 연구가 병행된다면, 초소수성 전기발열 소재의 범용화를 신속하게 이룰 수 있을 것이다.

## V. 참 고 문 헌

- [1] Tilak Dias. (2016). *Electronic textiles : Smart fabrics and wearable technology*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- [2] Lina M Castano and Alison B Flatau. (2014). Smart fabric sensors and e-textile technologies: A review. *Smart Materials and Structures*, 23: 1-27.
- [3] 심명희, 조윤경. (2016). 최신 e-Textile 마켓동향 및 제품개발 현황. *섬유기술과 산업*, 20(2): 129-138.
- [4] Anilyn C. Macasaquit and Christina A. Binag. (2010). Preparation of conducting polyester textile by in situ polymerization of pyrrole. *Philippine Journal of Science*, 139(2): 189-196.
- [5] Matteo Stoppa and Alessandro Chiolerio. (2014). Wearable electronics and smart textiles: A critical review. *Sensors*, 14: 11957-11992.
- [6] Syed Talha Ali Hamdani, Anura Fernando, Muhammad Dawood Hussain and Prasad Potluri. (2015). Study of electro-thermal properties of pyrrole polymerised knitted fabrics. *Journal of Industrial Textiles*, DOI: 10.1177/1528083715598653.
- [7] G.E. Collins and L.J. Buckley. (1996). Conductive polymer-coated fabrics for chemical sensing. *Synthetic Metals*, 78: 93-101.

- [8] Thierry Darmanin and Frederic Guittard. (2014). Wettability of conducting polymer: From superhydrophilicity to superoleophobicity. *Progress in Polymer Science*, 39: 656–682.
- [9] Sohyun Park, Jooyoun Kim and Chung Hee Park. (2015). Superhydrophobic Textiles: Review of theoretical definitions, fabrication and functional evaluation. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 10(4): 1–18.
- [10] Wing Sze Tung and Walid A. Daoud. (2011). Self-cleaning fibers via nanotechnology: A virtual reality. *Journal of Material Chemistry*, 21: 7858–7869.
- [11] Ivan P. Parkin and Robert G. Palgrave. (2005). Self-cleaning coatings. *Journal of Material Chemistry*, 15: 1689–1695.
- [12] Zihe Pan, Tianchang Wang, Shaofan Sun and Boxin Zhao. (2016). Durable microstructured surfaces: Combining electrical conductivity with superoleophobicity. *Applied Materials & Interfaces*, 8: 1795–1804.
- [13] Hongxia Wang, Hua Zhou, Adrian Gestos, Jian Fang, Haitao Niu, Jie Ding and Tong Lin. (2013). Robust, electro-conductive, self-healing superamphiphobic fabric prepared by one-step vapour-phase polymerisation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in the presence of fluorinated decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and fluorinated alkyl silane. *Soft Matter*, 9: 277–282.

- [14] Natalia V. Blinova, Jaroslav Stejskal, Miroslava Trchová, Jan Prokeš and Mária Omastová. (2007). Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. *European Polymer Journal*, 43: 2331–2341.
- [15] Y.E. Whang, J.H. Han, T. Motobe, T. Watanabe and S. Miyata. (1991). Polypyrroles prepared by chemical oxidative polymerization at different oxidation potentials. *Synthetic Metals*, 45: 151–161.
- [16] 홍장후, 장관식. (2007). 높은 전기 전도성을 갖는 가용성 폴리피롤 합성 및 특성. *공업화학*, 18(3): 234–238.
- [17] Smita C Deogaonkar and Amol J Patil. (2014). Development of conductive cotton fabric by in situ chemical polymerization of pyrrole using ammonium peroxodisulphate as oxidant. *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, 39. 135–138.
- [18] J. Wu, D. Zhou, C.O. Too and G.G. Wallace. (2005). Conducting polymer coated lycra. *Synthetic Metals*, 155: 698–701.
- [19] Yuanjun Liu, Xiaoming Zhao and Xiao Tuo. (2016). Preparation of polypyrrole coated cotton conductive fabrics. *The Journal of the Textile Institute*, DOI: 10.1080/00405000.2016.1193981.
- [20] Daliana Muller, Carlos R. Rambo, Luismar. M. Porto, Wido H. Schreiner and Guilherme M.O. Barra. (2013). Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 94: 655–662.

- [21] Suat Cetiner. (2014). Dielectric and morphological studies of nanostructured polypyrrole-coated cotton fabrics. *Textile Research Journal*, DOI: 10.1177/0040517514523180.
- [22] Ayumu Yasuda and Takeo Shimidzu. (1993). Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with  $\text{FeCl}_3$ . *Synthetic Metals*, 61: 239–245.
- [23] Rajiv K. Singh, Amit Kumar, Khushboo Agarwal, Deepshikha Dwivedi, Keadar N. Sood and Ramadhar Singh. (2012). Influence of binary oxidant ( $\text{FeCl}_3$  : APS) ratio on the spectroscopic and microscopic properties of poly(2,5-dimethoxyaniline). *Open Journal of Polymer Chemistry*, 2: 105–112.
- [24] A. Hebeish, S. Farag, S. Sharaf, Th.I. Shaheen. (2016). Advancement in conductive cotton fabrics through in situ polymerization of polypyrrole-nanocellulose composites. *Carbohydrate Polymers*, 151: 96–102.
- [25] Xin-Gui Li, Ang Li, Mei-Rong Huang, Yaozu Liao and Young-Gen Lu. (2010). Efficient and scalable synthesis of pure polypyrrole nanoparticles applicable for advanced nanocomposites and carbon nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 114: 19244–19255.
- [26] Li Ma, Wen-yi Su, Meng-yu Gan, Xiao-feng Li and Lai-zheng Luo. (2011). Effects of  $\text{FeCl}_3$ /ammonium persulfate composite oxidant and magnetic field on film growth rate of polyaniline

- doped with dodecylbenzenesulfonic acid. *Journal of Polymer Research*, 18: 595–599.
- [27] Guangxi Huang, Lianmei Liu, Rui Wang, Jing Zhang, Xuemei Sun and Huisheng Peng. (2016). Smart color-changing textile with high contrast based on a single-sided conductive fabric. *Journal of Materials Chemistry C*, DOI: 10.1039/c6tc02051h.
- [28] Akif Kaynak and Eva Håkansson. (2005). Generating heat from conducting polypyrrole-coated PET fabrics. *Advances in Polymer Technology*, 24(3): 194–207.
- [29] Yuedan Wang, Haiqing Jiang, Yifei Tao, Tao Mei, Qiongzheng Liu, Ke Liu, Mufang Li, Wenwen Wang and Dong Wang. (2016). Polypyrrole /poly(vinyl alcohol-co-ethylene) nanofiber composites on polyethylene terephthalate substrate as flexible electric heating elements. *Composites: Part A*, 81: 234–242.
- [30] Vincenzo Guarino, Simona Zuppolini, Anna Borriello and Luigi Ambrosio. (2016). Electro-active polymers (EAPs): A promising route to design bio-organic/bioinspired platforms with on demand functionalities. *Polymers*, 8(185): DOI: 10.3390/polym8050185.
- [31] 박강태. (2002). Polypyrrole 나노 튜브와 나노 와이어의 합성 및 물성연구 (석사학위). 고려대학교 물리학과.
- [32] Gordon G. Wallace, Geoffrey M. Spinks, Leon A.P.Kane-Maguire and Peter R. Teasdale. (2003). *Conductive electroactive polymers*. Florida: CRC Press.

- [33] 장관식. (2001). 가용성 폴리피롤의 화학적 합성 및 특성연구 (박사 학위). 명지대학교 화학과.
- [34] Trevor W. Lewix. (1998). A study of the overoxidation of the conducting polymer polypyrrole (Dotor of philosophy thesis). Department of Chemistry, University of Wollongong.
- [35] Alan G. MacDiarmid. (1997). Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed?. *Synthetic Metals*, 84. 27-34.
- [36] Seunghyeon Lee, Sang Kyu Lee, Daseul Jang and Bong Sup Shim. (2017). Current research on conducting polymer-carbon nanocomposites for bioengineering applications. *Elastomers and Composites*, 52(1): 69-80.
- [37] Richard Balint, Nigel J. Cassidy and Sarah H. Cartmell. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 10: 2341-2353.
- [38] 임소은, 김소연, 김세열, 김전주, 김중현. (2015). 전도성 고분자의 전기전도도 향상 연구 및 이를 이용한 투명전극 응용. *Applied Chemistry for Engineering*, 26(6): 640-647.
- [39] Claudia Sasso, Davide Beneventi, Elisa Zeno, Didier Chaussy, Michel Petit-Conil and Naceur Belgacem. (2011). Polypyrrole and polypyrrole/wood-derived materials conducting composites: A review. *BioResources*, 6(3): 3585-3620.

- [40] 김미선. (2001). 전자파 차폐 특성을 나타내는 전기전도성 PET 직물/폴리피롤 섬유복합체 (석사학위). 상명대학교 화학공학과.
- [41] R. John and G.G. Wallace. (1991). The use of microelectrodes to probe the electropolymerization mechanism of heterocyclic conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 306: 157-167.
- [42] K. M. Cheung, d. Bloor and G. C. Stevens. (1990). The influence of unusual counterions on the electrochemistry and physical properties of polypyrrole. *Journal of Materials Science*, 25: 3814-3837.
- [43] 윤철오. (1996). 전기 전도성 고분자 재료. *Polymer Science and Technology*, 7(6): 710-715.
- [44] W. A. Goedel, G. Hölz, G. Wegner, J. Rosenmund and G. Zotti. (1993). Electrochemical investigations of a substituted oxidation stable polypyrrole. *Polymer*, 34(20): 4341-4346.
- [45] Z. Stempien, T. Rybicki, E. Rybicki, M. Kozanecki and M. I. Szynekowska. (2015). In-situ deposition of polyaniline and polypyrrole electroconductive layers on textile surfaces by the reactive ink-jet printing technique. *Synthetic metals*, 202: 49-62.
- [46] Akif Kaynak, Lijing Wang, Chris Hurren and Xungai Wang. (2002). Characterization of conductive polypyrrole coated wool yarns. *Fiber and Polymers*, 3(1): 24-30.



- [47] 홍철호. (2014). 전도성 재료를 혼입한 시멘트 모르타르의 발열성능 및 전기적 특성에 관한 연구 (석사학위). 한양대학교 이노베이션대학원 건축학과.
- [48] Felix Pasila, Yusak Tanoto, Resmana Lim, Murtiyanto Santoso and Nemuel Daniel Pah. (2015). Proceedings of second international conference on electrical systems, technology and information. Singapore: Springer. Chapter 35. Performance evaluation of welded knitted e-fabrics for electrical resistance heating.
- [49] 신백철. (2011). 전기가열방식에 의한 표층지반개량 (박사학위). 금오공과대학교 토목공학과.
- [50] Akif Kaynak, Eva Håkansson and Andrew Amiet. (2009). The influence of polymerization time and dopant concentration on the absorption of microwave radiation in conducting polypyrrole coated textiles. *Synthetic Metals*, 159: 1373-1380.
- [51] Kerstin Koch, Bharat Bhushan, yong Chae Jung and Wilhelm Barthlott. (2009). Fabrication of artificial lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter*, 5: 1386-1393.
- [52] W.Barthlott, M.Mail and C.Neinhuis. (2016). Superhydrophobic hierarchically structured surfaces in biology: evolution, structural principles and biomimetic applications. *Philosophical Transactions A*, 374: 1-41.

- [53] Yong-Lai Zhang, Hong Xia, Eunkyoung Kim and Hong-Bo Sun. (2012). Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique-structural and functional properties. *Soft Matter*, 8: 11217-11231.
- [54] Sohyun Park, Jooyoun Kim and Chung Hee Park. (2016). Analysis of the wetting state of super-repellent fabrics with liquids of varying surface tension. *RSC Advances*, 6: 45884-45893.
- [55] Ariadna Fernández, Achille Francone, Lasse H Thamdrup, Alicia Johansson, Brian Bilenberg, Theodor Nielsen, Markus Guttman, Clivia M Sotomayor Torres and nikolaos Kehagias. (2017). Hierarchical surfaces for enhanced self-cleaning applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 27: 045020.
- [56] Quan Xu, Wenwen Zhang, Chenbo Dong, Theruvakkattil, Streenivasan Sreeprasad and Zhenhai Xia. (2017). Biomimetic self-cleaning surfaces: Synthesis, mechanism and applications. *Interface*, 13: 20160300.
- [57] Myoung Hee Shim, Jooyoun Kim and Chung Hee Park. (2014). The effects of surface energy and roughness on the hydrophobicity of woven fabrics. *Textile Research Journal*, 84(12): 1268-1278.
- [58] Yudi Rahmawan, Lebo Xu and Shu Yang. (2013). Self-assembly of nanostructures towards transparent, superhydrophobic surfaces. *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 2955-2969.

- [59] Jan Zimmermann, Stefan Seeger and Felix A. Reifler. (2009). Water shedding angle: A new technique to evaluate the water-repellent properties of superhydrophobic surfaces. *Textile Research Journal*, 79(17): 1565–1570.
- [60] Sohyun Park, Jooyoung Kim and Chung Hee Park. (2017). Influence of micro and nano-scale roughness on hydrophobicity of a plasma-treated woven fabric. *Textile Research Journal*, 82(2): 193–207.
- [61] Lei Wu, Junping Zhang, Bucheng Li and Aiqin Wang. (2013). Mimic nature, beyond nature: Facile synthesis of durable superhydrophobic textiles using organosilanes. *Journal of Materials Chemistry B*, 1: 4756–4763.
- [62] Satreerat K. Hodak, T. Supasai, B. Paosawatyanong, K. Kamlangkla and V. Pavarajarn. (2008). Enhancement of the hydrophobicity of silk fabrics by SF<sub>6</sub> plasma. *Applied Surface Science*, 254: 4744–4749.
- [63] Seong-ok Kwon, Tae-Jun Ko, Eusun Yu, Jooyoun Kim, Myoung-Woon Moon and Chung Hee Park. (2014). Nanostructured self-cleaning lyocell fabrics with asymmetric wettability and moisture absorbency (part I). *RSC Advanced*, 4: 45442–45448.
- [64] Mohammad Shateri-Khalilabad and Mohammad E. Yazdanshenas. (2013). Preparation of superhydrophobic electroconductive graphene-coated cotton cellulose. *Cellulose*, 20: 963–972.

- [65] Chao-Hua Xue, Jia Chen, Wei Yin, Shun-Tian Jia and Jian-Zhong Ma. (2012). Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles. *Applied Surface Science*, 258: 2468-2474.
- [66] A. Bahgat Radwan, Adel M. A. Mohamed, Aboubakr M. Abdullah and Mariam A. Al-Maadeed. (2016). Corrosion protection of electrospun PVDF-ZnO superhydrophobic coating. *Surface & Coatings Technology*, 289: 136-143.
- [67] Xue-Fen Zhang, Rui-Jiao Chen and Ji-Ming Hu. (2016). Superhydrophobic surface constructed on electrodeposited silica films by two-step method for corrosion protection of mild steel. *Corrosion Science*, 104: 336-343.
- [68] Ming Lu, Ruyi Xie, Zulan Liu, Zhenyun Zhao, Hong Xu and Zhiping Mao. (2016). Enhancement in electrical conductive property of polypyrrole-coated cotton fabrics using cationic surfactant. *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/APP.43601.
- [69] Lian-Kui Wu, Ji-Ming Hu, Jian-Qing Zhang and Chu-Nan Cao. (2013). Superhydrophobic surface constructed on electrodeposited sol-gel silica film. *Electrochemistry Communications*, 26: 85-88.
- [70] 김은애, 박명자, 신혜원, 오경화. (1997). *의류소재의 이해와 평가*. 서울: 교문사.

- [71] Jana Tabačiarová, Matej Mičušík, Pavol Fedorko and Mária Omastová. (2015). Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements. *Polymer Degradation and Stability*, 120: 392–401.
- [72] IEC 60456. (2010). International Standard : *Clothing washing machines for household use – Methods for measuring the performance*, Edition 5.0.
- [73] Bing Joe Hwang, Raman Santhanam and Yi-Liang Lin. (2000). Nucleation and growth mechanism of electropolymerization of polypyrrole on gold/highly oriented pyrolytic graphite electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(6): 2252–2257.
- [74] Bing Joe Hwang, Raman Santhanam and Yi Liang Lin. (2001). Nucleation and growth mechanism of electroformation of polypyrrole on a heat-treated gold/highly oriented pyrolytic graphite. *Electrochimica Acta*, 46: 2843–2853.
- [75] L. Gomathi Devi, S. Girish Kumar, K. Mohan Reddy. (2009). Photo fenton like process  $\text{Fe}^{3+}/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$  for the degradation of Di azo dye congo red using low iron concentration. *Central European Journal of Chemistry*, 7(3). 468–477.
- [76] Ji-Ming Hu, Liang Liu, Jian-Qing Zhang and Chu-Nan Cao. (2007). Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 58: 265–271.

- [77] Barry Roe, Richard Kotek and Xiangwu Zhang. (2012). Durable hydrophobic cotton surfaces prepared using silica nanoparticles and multifunctional silanes. *The Journal of the Textile Institute*, 103(4): 385–393.
- [78] S. Lamprakopoulos, D. Yfantis, A. Yfantis, D. Schmeisser, J. Anastassopoulou and T. Theophanides. (2004). An FTIR study of the role of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in the aging mechanism of conductive polypyrroles. *Synthetic Metals*, 144: 229–234.
- [79] Mária Omastová, Miroslava Trochová, Jana Kovářová and Jaroslav Stejskal. (2003). Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals*, 138. 447–455.
- [80] Sang Soo Jeon, Chulwoo Kim, Jaejung Ko and Seung Soon Im. (2011). Spherical polypyrrole nanoparticles as a highly efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials chemistry*, 21: 8146–8151.
- [81] Habib Ullah, Anwar-ul-Haq Ali Shah, Salma Bilal and Khurshid Ayub. (2014). Doping and dedoping processes of polypyrrole: DFT study with hybrid functionals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118: 17819–17830.
- [82] N. Su, H.B. Li, S.J. Yuan, S.P. Yi and E. Q. Yin. (2012). Synthesis and characterization of polypyrrole doped with anionic spherical polyelectrolyte brushes. *eXPRESS Polymer Letters*, 6(9): 697–705.

- [83] J. Banaszczyk, A. Schwarz, G. De Mey and L. Van Langenhove. (2010). The van der pauw method for sheet resistance measurements of polypyrrole-coated para-aramide woven fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 117: 2553-2558.
- [84] Moon Gyu Han and Steven P. Armes. (2003). Preparation and characterization of polypyrrole-silica colloidal nanocomposites in water-methanol mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262: 418-427.
- [85] Ligen Zhu, Lixia Zhang, Lei Wu, Yongyuan Sun, Zikui Bai, Jie Xu, Guijie Liang and Weilin Xu (2014). Conductive cotton fabrics for heat generation prepared by mist polymerization. *Fibers and Polymers*, 15(9): 1804-1809.
- [86] Qi Xu, Meixia Li, Peng Yan, Chengzhuo Wei, Lingling Fang, Wei Wei, Haifeng Bao and Jie Xu (2016). Polypyrrole-coated cotton fabrics prepared by electrochemical polymerization as textile counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Organic Electronics*, 29: 107-113.
- [87] 최경은, 박찬희, 서민강 (2016). 자동차 시트용 탄소섬유 발열체의 전기적 및 저항 발열 특성. *Applied Chemistry for Engineering*, 27(2): 210-216.
- [88] Doga Doganay, Sahin Coskun, Sevim Polat Genlik and Husnu Emrah Unalan. (2016). Silver nanowire decorated heatable textiles. *Nanotechnology*, 27: DOI: 10.1088/0957-4484/27/43/435201.

- [89] 강현숙, 이선희. (2015). 탄소나노섬유복합체를 이용한 의류용 직물 발열체의 제조 및 특성. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 39(2): 247-256.
- [90] 지민호, 이종환, 이인성, 백두현. (2013). Graphite와 MWNT를 함유한 폴리우레탄 하이브리드 나노복합체 필름의 전기적 특성 및 발열 성능 평가. *한국섬유공학회지*, 50(2): 108-114.
- [91] Subhankar Maity, ARobindo Chatterjee, Bhupinder Singh and Atinder Pal Singh. (2014). Polypyrrole based electro-conductive textiles for heat generation. *The Journal of the Textile Institute*, 105(8): 887-893.
- [92] Narendra V. Bhat, Devender T. Seshadri, Mandar M. Nate and Ajit V. Gore. (2006). Development of conductive cotton fabrics for heating devices. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 4690-4695.
- [93] 김능수, 정기신. (2013). 9V 건전지의 화재위험에 관한 실험적 연구. *Journal of Fire Investigation Society of Korea*, 4(2): 24-29.
- [94] Lianbin Xu, Wilfred Chen, Ashok Mulchandani and Yushan Yan. (2005). Reversible conversion of conducting polymer films from superhydrophobic to superhydrophilic. *Angewandte Chemie International Edition*, 44: 6009-6012.
- [95] M. J. Liu, K. Tzou and R. V. Gregory. (1994). Influence of the doping conditions on the surface energies of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 63: 67-71.



- [96] Michael J. Higgins and Gordon G. Wallace. (2013). Surface and biomolecular forces of conducting polymers. *Polymer Reviews*, 53: 506–526.
- [97] Zen Yoshimitsu, Akira Nakajima, Toshiya Watanabe and Kazuhito Hashimoto. (2002). Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets. *Langmuir*, 18: 5818–5822.
- [98] Chao-Hua Xue, Shun-Tian Jia, Jing Zhang and Jian-Zhong Ma. (2010). Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: An overview. *Science and Technology of Advanced Materials*, 11: 033002.
- [99] S. Sutha, S. C. Vanithakumari, R. P. George, U. Kamachi Mudali and Baldev Raj. (2015). Studies on the influence of surface morphology of ZnO nail beds on easy roll off of water droplets. *Applied Surface Science*, 347: 839–848.
- [100] Jeremiah Toster and David Lewix. (2015). Investigation of roughness periodicity on the hydrophobic properties of surfaces. *Australian Journal of Chemistry*, 68: 1228–1232.
- [101] Simon Tylsgaard Larsen, Nis Korsgaard Andersen, Emil Søgaaard, and Rafael Taboryski. (2014). Structure irregularity impedes drop roll-off at superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 30: 5041–5045.

- [102] 정선아. (2017). Superhydrophobicity of textile membrane with hierarchical structured roughness (박사학위). 서울대학교 재료공학부.
- [103] 김성련. (2009). *피복재료학 : 제 3 개정증보판*. 서울: 교문사.
- [104] In-sook Kang, Charles Q. Yang and Weishu Wei. (1998). Mechanical strength of durable press finished cotton fabrics. Part I: Effects of acid degradation and crosslinking of cellulose by polycarboxylic acids. *Textile Research Journal*, 68(11): 865-870.
- [105] 전초현, 권영숙, 이상준, 조현호. (2005). 유물 복원을 위한 천연 셀룰로오스 직물의 산에 의한 열화 특성 연구. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 17(4): 35-40.
- [106] 손성호, 이영희, 이동진, 김성열, 김한도. (2016). 폴리피롤 코팅 직물의 성질에 미치는 폴리피롤 함량의 영향. *Textile Coloration and Finishing*, 28(2): 92-99.
- [107] Amol J. Patil and Smita C. Deogaonkar. (2012). Conductivity and atmospheric aging studies of polypyrrole-coated cotton fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 125: 844-851.
- [108] Brett K. Moss and Robert P. Burford. (1991). Thermal ageing studies of conducting polypyrroles. *Polymer International*, 26: 225-231.

- [109] Amol J. Patil and Arti K. Pandey. (2012). A novel approach for in situ polymerization of polypyrrole on cotton substrates. *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, 37: 107-113.
- [110] Ji-Hyun Oh, Tae-Jun Ko, Myoung-Woon Moon and Chung Hee Park. (2017). Nanostructured fabric with robust superhydrophobicity induced by a thermal hydrophobic ageing process. *RSC Advances*, 7: 25597-25604.
- [111] Guijie Liang, Ligen Zhu, Jie Wu, Dong Fang, Zikui Bai and Weilin Xu. (2013). Investigations of poly(pyrrole)-coated cotton fabrics prepared in blends of anionic and cationic surfactants as flexible electrode. *Electrochimica Acta*, 103: 9-47.
- [112] 김성련. (2013). *세제와 세탁의 과학 (제3판)*. 서울: 교문사.
- [113] Chao Zeng, Hongxia Wang, Hua Zhou and Tong Lin. (2015). Self-cleaning, superhydrophobic cotton fabrics with excellent washing durability, solvent resistance and chemical stability prepared from an SU-8 derived surface coating. *RSC Advances*, 5: 61044-61050.
- [114] Changsang Yun, Sohyun Park and Chung Hee Park. (2013). The effect of fabric movement on washing performance in a front-loading washer. *Textile Research Journal*, 83(17): 1786-1795.
- [115] Christopher James Hurren, Akif Kaynak and Xungai Wang. (2007). Effects of laundering on conductivity of polypyrrole-coated textiles. *Research Journal of Textile and Apparel*, 11(3): 11-18.

- [116] Alessio Varesano, Lorenzo Dall’Acqua and Claudio Tonin. (2005).  
A study on the electrical conductivity decay of polypyrrole  
coated wool textiles. *Polymer Degradation and Stability*, 89:  
125–132.

## Abstract

# Development of superhydrophobic and electrically heated cotton fabric by in-situ polymerization of conductive polymer

Suhyun Lee

Department of textiles, merchandising and fashion design

The Graduate School

Seoul National University

Conductive fabric combine the features of electrical conductivity with flexibility, light weight and good wearing comfort. However, the conductive properties are degraded in ambient atmosphere and water, which has been a major limitation for several applications. Therefore, the purpose of this study was to develop conductive cotton fabrics with superhydrophobicity by the in-situ chemical polymerization of

polypyrrole and dip-coating process using n-dodecyltrimethoxysilane (DTMS) sol-gel solution. Ammonium peroxodisulfate (APS) and ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) with various molar ratios were used as the binary oxidants to improve conductivity and to create variously sized polypyrrole particles, and thus control the surface roughness of the cotton fabrics for superhydrophobicity.

Dual micro-nanoscale surface roughness was created by the in-situ chemical polymerization of pyrrole on the cotton fabric. The diameter of the polypyrrole particles was 254 nm for the A100 sample and 167 nm for the F100 sample, both of which were treated with a single oxidant. On the contrary, the diameters of polypyrrole particles were smaller for the other samples were treated with binary oxidants.

The surface resistance was measured to be  $248 \Omega/\square$ ,  $280 \Omega/\square$ ,  $227 \Omega/\square$ ,  $133 \Omega/\square$ , and  $42 \Omega/\square$  for A100, AF72, AF55, AF27, and F100, respectively. The binary oxidant treatments led to a similar level of conductivity even though the amount of polypyrrole deposition was less than that in the case of the single oxidant. The electrical heating properties were excellent as the surface resistance was decreased and the applied voltage was increased. The maximum temperature increase was observed for F100 and 9V, and the surface temperature was about  $42.8^\circ\text{C}$ .

Because of the nanoscale roughness on the fabric surface, the contact angle increased from  $0^\circ$  to  $165^\circ$  after hydrophobic coating, and the shedding angle decreased from  $90^\circ$  to  $5^\circ$ , indicating excellent superhydrophobicity. In particular, at the shedding angle, the effect of

the polypyrrole nanoscale roughness on the oxidant was clearly confirmed.

Investigation of the physical properties of the cotton fabrics revealed that the tensile strength and flexibility decreased with polypyrrole deposition. Samples treated with the binary oxidant maintained about 80% of their tensile strength and flexibility as compared to the untreated sample, with AF27 showing minimal changes in the physical properties.

The superhydrophobic surface, obtained through the hydrophobic coating, effectively protected the polypyrrole conducting layer from oxygen and moisture, thus retarding oxidation aging and enhancing rubbing fastness and washing durability. However, since the protective effect of the hydrophobic coating is negligible in the alkaline environment imposed by detergents, further study on the washing conditions is needed.

In this study, superhydrophobicity was achieved through the use of binary oxidants for polypyrrole deposition onto cotton fabrics, by manipulating surface roughness and electrical conductivity. The superhydrophobic coating protected the polypyrrole layer from moisture and air, thereby delaying the loss of conductivity by oxidation and increasing washing durability.

**keywords : Polypyrrole, In-situ polymerization, Binary oxidants, Superhydrophobicity, Conductive fabric**

***Student Number : 2014-30128***